

CARMELO GIACOVAZZO e SILVIO MENCHETTI

SULLA STRUTTURA DELLA AMARANTITE

ABSTRACT. — The crystal structure of amarantite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, has been determined and refined from three-dimensional intensity data collected by photographic technique. The model confirms that obtained from diffractometer intensities and published by P. SÜSSE (8) at the time when our manuscript was approaching completion.

Some consideration on results from photographic and diffractometric intensity data are developed.

In una nota precedente (4) abbiamo descritto i risultati preliminari dello studio strutturale della amarantite. In letteratura (6), (7) tale minerale viene descritto come un solfato basico di ferro trivalente, con formula $\text{FeOHSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, appartenente al sistema triclino, gruppo spaziale $\text{P}\bar{1}$.

Mentre il lavoro definitivo stava per essere pubblicato, è apparso un articolo di P. SÜSSE: « *The crystal structure of amarantite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$* » (8). I risultati da noi raggiunti e quelli conseguiti da tale Autore si confermano a vicenda, anche per quanto concerne la formula chimica diversa da quella tradizionalmente assegnata al composto. Può comunque risultare utile un confronto fra le due determinazioni strutturali, dato che le tecniche di raccolta dei dati sperimentali sono diverse. Infatti, mentre noi abbiamo impiegato la tradizionale tecnica Weissenberg in equi-inclinazione registrando fotograficamente 1670 riflessi osservati, il SÜSSE si è avvalso di un diffrattometro a cristallo singolo basato sulla geometria Weissenberg, registrando 942 intensità misurabili.

Nella Tab. I sono riportati i valori delle costanti reticolari; le dimensioni della cella elementare da noi misurate sono intermedie fra quelle fornite da F. CESBRON (3) e quelle adottate da P. SÜSSE (8): il volume della cella è infatti di $683 \text{ \AA}^3$ contro 674 e $693 \text{ \AA}^3$ rispettivamente.

TABELLA I.

Valori delle costanti reticolari.

	$a \text{ \AA}$	$b \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	α''	β''	γ''	Volume $\text{\AA}^3$
Cesbron	8,90	11,56	6,64	95,55	90,52	97,42	674
Süsse	8,976	11,678	6,698	95,65	90,36	97,20	693,1
Giacovazzo-Menchetti	8,935	11,631	6,661	95,58	90,28	97,28	683

Nella Tab. II figurano i valori finali delle coordinate atomiche da noi determinate, con le quali si è calcolato un valore di $R = 0,08$; i numeri entro parentesi corrispondono alle coordinate date in (8). Si può notare l'ottimo accordo fra le due serie di dati, con valori che quasi sempre rientrano nei limiti delle deviazioni standard; una discrepanza massima dell'ordine di 3 volte il valore di σ si ha per le coordinate z degli atomi O(10) e O(11).

Nella Tab. III riportiamo i valori dei B_H (fattori termici isotropi) calcolati secondo W. C. HAMILTON (5) a confronto con i corrispondenti dati pubblicati da P. SÜSSE, ed inoltre l'analisi degli ellissoidi di vibrazione termica dei vari atomi. La differenza tra i due modelli termici è abbastanza sensibile: ciò è con ogni probabilità dovuto ad una serie di errori sistematici compiuti nella fase di raccolta dei dati sperimentali.

Ad alcuni errori sistematici comuni ad ambedue le determinazioni strutturali — mancata correzione per la diffusione anomala (Cu $K\alpha$ nelle nostre riprese, Fe $K\alpha$ nelle misure di P. SÜSSE) e per l'estinzione secondaria; approssimazioni di forma del cristallo per la correzione d'assorbimento — si sommano infatti nel nostro caso i normali errori connessi alla tecnica fotografica: approssimazione nel correlare la densità di una macchia con l'intensità integrata, correzione empirica per lo sdoppiamento α_1 - α_2 , etc.

I parametri termici, corrispondenti al miglior accordo fra fattori di struttura osservati e calcolati, in seguito al raffinamento con la tec-

TABELLA II.

Coordinate atomiche e deviazioni standard.

Atomi	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\sigma(x) \cdot 10^4$	$\sigma(y) \cdot 10^4$	$\sigma(z) \cdot 10^4$
Fe(1)	.9126 (.9128)	.9361 (.9361)	.1435 (.1442)	2 (2)	1 (1)	3 (2)
Fe(2)	.9261 (.9259)	.2369 (.2369)	.2257 (.2250)	2 (2)	1 (1)	3 (2)
S(1)	.8328 (.8322)	.6506 (.6508)	.0789 (.0794)	3 (2)	2 (2)	5 (3)
S(2)	.2115 (.2113)	.9323 (.9325)	.4465 (.4461)	3 (2)	2 (2)	4 (3)
O(1)	.0263 (.0250)	.3428 (.3415)	.0354 (.0353)	10 (6)	7 (5)	14 (9)
O(2)	.2936 (.2930)	.4062 (.4066)	.0493 (.0473)	10 (7)	7 (5)	14 (9)
O(3)	.8021 (.8038)	.7718 (.7719)	.1477 (.1465)	8 (6)	6 (5)	11 (8)
O(4)	.8526 (.8523)	.5930 (.5931)	.2572 (.2590)	11 (7)	8 (5)	14 (9)
O(5)	.8306 (.8321)	.9631 (.9630)	.4327 (.4341)	9 (6)	6 (5)	12 (8)
O(6)	.7807 (.7809)	.1598 (.1609)	.4197 (.4182)	8 (6)	7 (5)	12 (8)
O(7)	.3547 (.3542)	.9588 (.9589)	.3557 (.3537)	8 (6)	7 (5)	13 (9)
O(8)	.0927 (.0919)	.8888 (.8889)	.2940 (.2922)	9 (6)	7 (5)	12 (9)
O(9)	.9856 (.9863)	.0944 (.0955)	.1101 (.1119)	8 (6)	6 (4)	11 (8)
O(10)	.5371 (.5355)	.7777 (.7786)	.4008 (.3971)	10 (7)	8 (5)	16 (9)
O(11)	.8852 (.8831)	.3860 (.3872)	.3906 (.3945)	11 (7)	7 (5)	13 (9)
O(12)	.7387 (.7375)	.2338 (.2333)	.0481 (.0482)	10 (7)	8 (5)	13 (9)
O(13)	.2816 (.2815)	.6266 (.6249)	.2640 (.2616)	11 (7)	8 (5)	14 (9)
O(14)	.7041 (.7039)	.9603 (.9606)	.0265 (.0272)	9 (6)	7 (5)	13 (9)
O(15)	.4561 (.4551)	.2335 (.2339)	.1856 (.1879)	10 (7)	9 (6)	15 (9)
O(16)	.1137 (.1150)	.2508 (.2519)	.4085 (.4085)	10 (6)	7 (5)	13 (8)

I numeri in parentesi corrispondono ai dati di P. Süssse.

TABELLA III.

Analisi degli ellissoidi di vibrazione termica.

(Spostamenti quadratici medi lungo gli assi dell'ellissoide ($\text{\AA}$), angoli fra gli assi cristallografici e gli assi dell'ellissoide ($^{\circ}$), fattori di temperatura isotropi equivalenti B_H secondo Hamilton (5); in parentesi i valori corrispondenti dati da P. Süssse (8)).

Atomi	s.q.m.	α	β	γ	B_H
Fe(1)	0,13	32	114	113	1,5 (1,9)
	0,15	62	89	30	
	0,12	76	24	108	
Fe(2)	0,13	122	103	35	1,5 (2,0)
	0,16	38	87	55	
	0,12	107	13	87	
S(1)	0,11	118	79	31	1,2 (0,4)
	0,15	31	107	60	
	0,11	77	20	97	
S(2)	0,11	115	27	114	1,0 (0,4)
	0,14	49	63	62	
	0,10	128	86	38	
O(1)	0,15	135	72	49	2,0 (1,7)
	0,20	49	63	62	
	0,13	104	33	128	
O(2)	0,18	118	41	127	2,4 (1,6)
	0,20	36	90	126	
	0,11	69	49	57	
O(3)	0,12	116	96	26	1,6 (1,0)
	0,16	30	116	66	
	0,12	77	27	78	
O(4)	0,15	106	116	28	1,8 (1,7)
	0,23	32	80	66	
	0,14	117	28	76	
O(5)	0,13	115	17	95	1,6 (0,7)
	0,17	28	73	79	
	0,12	102	94	12	

(segue tab. III)

Atomi	s.q.m.	α	β	γ	B_H
O(6)	0,13	117	99	28	1,6 (1,3)
	0,19	62	45	69	
	0,11	139	46	108	
O(7)	0,15	96	2	97	1,9 (1,5)
	0,20	74	89	18	
	0,11	17	92	107	
O(8)	0,16	109	32	67	1,8 (0,9)
	0,19	52	61	126	
	0,08	45	102	46	
O(9)	0,13	99	10	86	1,3 (0,7)
	0,16	14	90	79	
	0,07	100	100	11	
O(10)	0,17	18	106	105	2,9 (1,9)
	0,24	75	99	15	
	0,15	79	18	91	
O(11)	0,15	96	114	20	2,3 (1,7)
	0,23	21	81	78	
	0,13	110	26	73	
O(12)	0,17	10	102	99	2,2 (1,8)
	0,20	84	15	89	
	0,13	81	99	9	
O(13)	0,17	90	108	13	2,6 (1,9)
	0,21	0	97	90	
	0,16	90	19	77	
O(14)	0,17	17	110	78	2,0 (1,5)
	0,19	87	40	56	
	0,12	106	124	36	
O(15)	0,18	70	85	24	2,8 (2,1)
	0,22	93	8	102	
	0,16	20	96	110	
O(16)	0,16	84	19	108	1,9 (1,1)
	0,19	12	106	98	
	0,11	79	80	20	

nica dei minimi quadrati probabilmente assorbono questa serie di errori. Se si tiene conto inoltre che recenti indagini (2) hanno stabilito che errori sistematici connessi al posizionamento angolare dei diffrattometri a cristallo singolo possono in fase di affinamento ripercuotersi sui fattori termici, fino a provocare un errore di circa $0,3 \text{ \AA}^2$ sui valori dei B, non è possibile giudicare quanto uno dei due modelli termici sia più attendibile dell'altro. Ciò è in accordo con la tendenza ad accettare con molta cautela i valori numerici dei parametri di vibrazione termica, ed a guardare alle deviazioni standard più come ad indici di precisione che di accuratezza (1).

Si riscontra invece una congruenza notevole fra le due determinazioni strutturali quando si passa al confronto complessivo sia delle coordinate che delle distanze ed angoli di legame (Tabb. IV, V). Per queste ultime grandezze le deviazioni standard ottenute da P. SÜSSE sono inferiori alle nostre solo per fattori oscillanti da 0,67 a 0,85. In

TABELLA IV.

Distanze di legame.

Atomi	Distanza		$\sigma \cdot 10^3$	Atomi	Distanza		$\sigma \cdot 10^3$
Fe(1) - O(3)	2,039	(2,042)	6	Fe(2) - O(1)	1,990	(1,986)	7
O(5)	2,073	(2,085)	8	O(6)	2,026	(2,028)	8
O(8)	2,052	(2,045)	7	O(9)	1,897	(1,892)	6
O(9)	1,908	(1,929)	6	O(11)	2,035	(2,074)	7
O(9)	1,946	(1,969)	6	O(12)	2,039	(2,052)	8
O(14)	2,078	(2,091)	8	O(16)	2,047	(2,069)	8
S(1) - O(1)	1,472	(1,496)	9	S(2) - O(5)	1,482	(1,489)	6
O(2)	1,460	(1,456)	9	O(6)	1,466	(1,495)	7
O(3)	1,498	(1,495)	6	O(7)	1,428	(1,439)	7
O(4)	1,439	(1,456)	9	O(8)	1,472	(1,489)	8

Deviazioni standard secondo P. SÜSSE:

Fe—O $\sigma \cdot 10^3 = 6$

S—O $= 6$

(O—O $= 10$)

definitiva le due determinazioni strutturali finiscono per avere una precisione complessiva assai più simile di quanto non si dedurrebbe dal confronto dei fattori di discordanza ($R = 0,08$ per noi; $R = 0,04$ per P. SÜSSE).

TABELLA V.

Angoli di legame.

Atomi	Angolo		σ	Atomi	Angolo		σ
O(3) - Fe(1) - O(5)	84,5°	(84,9°)	0,3°	O(1) - Fe(2) - O(6)	164,1°	(164,0°)	0,3°
O(8)	89,9	(89,8)	0,3	O(9)	99,0	(98,9)	0,3
O(9)	169,2	(169,8)	0,3	O(11)	85,0	(85,9)	0,3
O(9̄)	96,0	(95,2)	0,3	O(12)	85,0	(85,2)	0,3
O(14)	80,3	(80,5)	0,3	O(16)	93,4	(93,3)	0,3
O(5) - Fe(1) - O(8)	82,9	(82,8)	0,3	O(6) - Fe(2) - O(9)	94,2	(94,4)	0,3
O(9)	97,7	(97,5)	0,3	O(11)	83,4	(82,6)	0,3
O(9̄)	172,1	(172,1)	0,3	O(12)	84,6	(84,3)	0,3
O(14)	89,5	(89,8)	0,3	O(16)	96,2	(96,5)	0,3
O(8) - Fe(1) - O(9)	100,4	(100,3)	0,3	O(9) - Fe(2) - O(11)	170,1	(169,4)	0,3
O(9̄)	89,2	(89,3)	0,3	O(12)	96,9	(97,4)	0,3
O(14)	168,2	(168,3)	0,3	O(16)	86,5	(86,3)	0,3
O(9) - Fe(1) - O(9̄)	83,3	(83,7)	0,3	O(11) - Fe(2) - O(12)	92,4	(92,4)	0,3
O(14)	89,5	(89,6)	0,3	O(16)	84,3	(84,1)	0,3
O(9̄) - Fe(1) - O(14)	98,3	(98,0)	0,3	O(12) - Fe(2) - O(16)	176,4	(175,3)	0,3
O(1) - S(1) - O(2)	110,3	(110,7)	0,5	O(5) - S(2) - O(6)	108,6	(108,7)	0,4
O(3)	108,8	(107,5)	0,4	O(7)	110,3	(110,8)	0,4
O(4)	109,1	(109,2)	0,5	O(8)	109,6	(109,1)	0,4
O(2) - S(1) - O(3)	108,3	(107,5)	0,4	O(6) - S(2) - O(7)	109,6	(110,1)	0,4
O(4)	113,1	(112,7)	0,5	O(8)	107,1	(107,1)	0,4
O(3) - S(1) - O(4)	107,1	(107,3)	0,5	O(7) - S(2) - O(8)	111,5	(111,0)	0,5

Deviazioni standard secondo P. Süsse:

O—Fe—O $\sigma = 0,2^\circ$

O—S—O $= 0,3^\circ$

(O—O—O $= 0,3^\circ$)

Tuttavia non è stato a noi possibile confermare, mediante una Fourier differenze, la localizzazione degli atomi di idrogeno sulle posizioni precedentemente ipotizzate in base a considerazioni cristallografiche che avevano del resto condotto a ritenere più attendibile la formula $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nella determinazione condotta da P. SÜSSE, la possibilità di una simile localizzazione diretta degli atomi di idrogeno, pur costituendo (come dichiara lo stesso Autore) solo una conferma di uno schema già individuato, sembra denotare per la tecnica diffrattometrica una maggiore accuratezza nella valutazione delle intensità di diffrazione.

In sostanza ci pare questo il maggior vantaggio offerto, nel caso presente, dell'impiego di tecniche non fotografiche, eventualmente accanto alla possibilità di pervenire ad un modello termico forse più attendibile.

Dal presente confronto sembra dunque possibile dedurre che il maggior costo delle apparecchiature diffrattometriche su cristallo singolo possa venir compensato più dalla rapidità del lavoro che da sostanziali miglioramenti nella qualità dei risultati ottenibili.

Bari. Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università. Aprile 1969.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ABRAHAMS S. C. - *Bond lengths and thermal vibrations in orthorhombic sulfur.* « Acta Cryst. », 18, 566 (1965).
- (2) ABRAHAMS S. C., ALEXANDER L. E., FURNAS T. C., HAMILTON W. C., LADELL J., OKAYA Y., YOUNG R. A. and ZALKIN A. - *American crystallographic association single-crystal intensity project report.* « Acta Cryst. », 22, 1 (1967).
- (3) CESBRON F. - *Contribution à la minéralogie des sulfates de fer hydratés.* « Bull. Soc. Franç. Min. Crist. », 87, 132 (1964).
- (4) GIACOVAZZO C. e MENCHETTI S. - *Dati strutturali sulla amarantite.* « Per. Min. », 37, 727 (1968).
- (5) HAMILTON W. C. - *On the isotropic temperature factor equivalent to a given anisotropic temperature factor.* « Acta Cryst. », 12, 609 (1959).
- (6) PALACHE C., BERMAN H. and FRONDEL C. - *The System of Mineralogy*, II, 611, New York 1951.
- (7) STRUNZ H. - *Mineralogische Tabellen*, 261, Leipzig 1966.
- (8) SÜSSE P. - *The crystal structure of amarantite.* « Zeits. Krist. », 127, 261 (1968).