

CURZIO CIPRIANI

CONTRIBUTI ALLA CONOSCENZA DELLA GEOCHIMICA DEL GERMANIO

Isomorfogenismo fra germanio e silicio.

Secondo Goldschmidt e Peters (3) il contenuto in germanio delle meteoriti è il seguente:

Ferro-nichel	500 g/ton
Troiliti	30
Meteoriti silicate	5

Questi valori mostrano che il germanio ad elevate temperature e in un mezzo fortemente riducente, come nel pianeta di origine delle meteoriti, presenta una elevata siderofilia.

I pochi minerali di germanio sono tutti solfosali, tuttavia nella litosfera (contenuto medio 4 g/ton Ge) la massima parte del germanio è contenuta nei silicati dove, a causa della vicinanza dei raggi ionici il germanio sostituisce isomorficamente il silicio: questo fatto fa sì che nella litosfera si possa considerare il germanio un elemento ossifilo.

Il contenuto medio di germanio nei vari tipi di rocce mostra che esso si arricchisce negli ultimi cristallizzati: i graniti sono più ricchi in germanio delle sieniti nefeliniche. Questo è vero anche per le pegmatiti connesse con tali rocce. Gli ossidi ortomagmatici contengono pochissimo germanio (in tal caso si ha la sostituzione Ge-Ti), mentre rocce e minerali connessi a processi pneumatolitici sono i più ricchi in germanio che si arricchisce molto nei greisen, come si può osservare dalla seguente tabella:

Rocce basiche	2.1 g/ton Ge
Sieniti nefeliniche	2.1
Graniti	3.5
Greisen	35 -

Mentre a temperature alte e medie predomina la sostituzione al silicio ed è minima l'affinità con lo zolfo (assenza di germanio nei solfuri ortomagmatici), a bassa temperatura diventa notevole anche questa affinità che si manifesta con la normale presenza di germanio nella blenda ed in altri solfuri di origine pneumatolitica o idrotermale.

Il ciclo geochimico del germanio è notevolmente influenzato dalla solubilità del suo biossido in soluzioni acquose.

Di conseguenza i sedimenti « residui » ne sono praticamente privi, mentre per effetto di una riprecipitazione si può avere un arricchimento nei sedimenti « idrolizzati ed ossidati » come nei giacimenti sedimentari di ferro.

Arenarie	3 g/t Ge
Scisti	5
Giacimenti sedimentari di Fe	7

Il germanio è presente in notevolissima quantità (fino a 11.000 g/t) nelle ceneri di carbon fossile mostrando, rispetto al contenuto medio delle rocce eruttive, un fattore di arricchimento che è il massimo (1.600) fra tutti gli elementi.

Questo fatto è spiegato dal Goldschmidt (1) ammettendo che il germanio precipiti, a causa dell'azione riducente del carbone, allo stato bivalente e che l'arricchimento proceda sempre più per le proprietà assorbenti dei sedimenti carboniosi.

Nel suo lavoro sulla cristallografia del germanio il Goldschmidt (2) osserva che la somiglianza cristallografica fra germanio e silicio è notevole in quanto questi elementi hanno i valori dei raggi degli ioni tetravalenti positivi molto vicini ($r_{Si^{+4}} = 0.39 \text{ \AA}$. ed $r_{Ge^{+4}} = 0.44 \text{ \AA}$.) e hanno le quattro tensioni di ionizzazione quasi identiche. Nei seguenti reticoli di vario tipo i due elementi ed i loro composti presentano costanti reticolari molto prossime :

- Ge e Si (reticolo atomico)
- GeI_4 e SiI_4 (reticolo molecolare)
- GeO_2 e SiO_2 (reticolo di coordinazione)
- Fluogermanati e fluosilicati alcalini (reticolo di ioni complessi).

Il Goldschmidt preparò una serie di germanati corrispondenti a vari neso-, soro- ed inosilicati e precisamente: Ortogermanato di magnesio, zinco e berillio Mg_2GeO_4 , Zn_2GeO_4 , Be_2GeO_4 , digermanato di scandio $Sc_2Ge_2O_7$, germano-benitoite $BaTiGe_3O_9$, germanodiopside $CaMg(GeO_3)_2$.

Questi composti presentavano costanti reticolari assai vicine a quelle dei corrispondenti silicati naturali e tali da far prevedere un completo isomorfismo fra questi ed i relativi germanati.

Solo nel caso dell'ortogermanato di nichel Ni_2GeO_4 , poichè il rapporto radiale degli ioni è prossimo al valore di transizione, si ha una struttura cubica tipo spinello invece della struttura rombica del silicato naturale (tipo olivina).

Oltre al lavoro fondamentale del Goldschmidt solo due altri lavori sono stati pubblicati sull'argomento.

Studiando le proprietà della willemite Zn_2SiO_4 Ingerson, Morey e Tuttle (7) ottennero per raffreddamento da masse fuse tutta una serie ininterrotta di cristalli misti fra Zn_2SiO_4 e Zn_2GeO_4 . In tutta la serie la birifrangenza restava quasi la stessa, mentre si aveva una variazione pressochè lineare degli indici di rifrazione ω ed ϵ .

L'altro lavoro, che può forse avere un'applicazione nel campo della struttura dei silicati, è quello del Goldsmith (4) sulla formazione di feldspati sintetici di gallio e germanio. Il gallio sostituisce l'alluminio ed il germanio il silicio e si arriva per gradi dall'ortoclasio $K(AlO_2)(SiO_2)_3$ al composto $K(GaO_2)(GeO_2)_3$ e dall'anortite $Ca(AlO_2)_2(SiO_2)_2$ al composto $Ca(GaO_2)_2(GeO_2)_2$.

I lavori sopra citati possono rendere ragione della costante presenza di germanio, anche se talvolta in proporzioni molto limitate, nei silicati naturali mediante la sostituzione di tetraedri GeO_4 ai tetraedri SiO_4 .

Molto interessante appare il maggior contenuto in germanio dei silicati di origine pneumatolitica e idrotermale.

Poichè si ammette generalmente che questi silicati si formino per idrolisi, ad opera dell'acqua surriscaldata, dei fluosilicati alcalini, l'eventuale isomorfismo fra fluosilicati e fluogermanati alcalini poteva spiegare la costante e relativamente notevole presenza di germanio nei silicati di origine pneumatolitica.

A tale scopo sono stati presi in esame i fluosali di sodio e di potassio Na_2SiF_6 e Na_2GeF_6 , K_2SiF_6 e K_2GeF_6 , studiando il comportamento a 50° C. di una loro soluzione acquosa.

Preparazione ed analisi cristallografica e chimica dei cristalli misti.

Come prodotti di partenza per la preparazione dei sali ho usato: SiO_2 finemente pestata, NaF , K_2CO_3 e HF al 40 % puri per analisi ed una soluzione di GeO_2 di concentrazione 0,1 % in Ge ottenuta attaccando a caldo con acqua ossigenata a 24 volumi del germanio metallico polverizzato.

I prodotti solidi erano posti in una capsula di platino in quantità calcolata e ad essi si aggiungeva acido fluoridrico in eccesso. Si tirava poi a secco su bagno-maria riprendendo per due volte con acido fluoridrico diluito ed infine con acqua distillata.

Per ottenere una completa reazione fra i prodotti si aggiungeva sempre, nella preparazione dei fluosilicati, un eccesso di silice facilmente eliminabile per evaporazione e, nel caso dei fluogermanati, un leggero eccesso dei sali alcalini, assai più solubili dei fluogermanati.

Si procedeva poi alla purificazione dei sali preparati per cristallizzazione frazionata.

La modificazione β del fluosilicato potassico, instabile nelle condizioni ordinarie, avrebbe potuto essere ottenuta, secondo Gosner (5), facendo cristallizzare una soluzione acquosa di fluosilicato potassico ad una temperatura inferiore a 10°C .

Ho cercato di ottenere, attraverso questa via, la modificazione desiderata e per far ciò ho fatto cristallizzare il fluosilicato potassico in un essiccatore posto in un ambiente la cui temperatura è rimasta inferiore per tutta la durata dell'evaporazione ai 10° indicati, ma nonostante si siano reiterati i tentativi, non è stato possibile ottenere per questa via quanto desiderato.

Cristalli di questa modificazione, di dimensioni relativamente notevoli, dell'ordine di $\frac{1}{2}$ — 1 mm, sono stati ottenuti invece durante il processo di purificazione per cristallizzazione frazionata (evaporazione a 50°) del K_2SiF_6 frammisti alla massa dei cristalli cubici.

I sali venivano sciolti, in rapporti molecolari fissati volta a volta, per un totale di 300-500 mg in una quantità di acqua tale da assicurare la loro completa dissoluzione e che veniva calcolata approssimativamente in base alla solubilità dei singoli sali.

Le soluzioni accuratamente filtrate erano poste in cristallizzatori della capacità di circa 200 cc. L'evaporazione si compiva in termostato ad una temperatura di 50°C che assicurava una relativa

rapidità unita ad una buona formazione di cristalli, e veniva interrotta al punto di saturazione stimato dalla comparsa sul velo liquido superficiale di un sottile strato di cristallini.

Il liquido sovrastante era allora decantato ed i cristalli raccolti, asciugati fra carta da filtro e pesati.

Al fine di determinare i limiti di miscibilità allo stato solido dei sali, si passava quindi allo studio della composizione chimica dei cristalli misti ottenuti, determinando il germanio, il quale veniva precipitato in ambiente acido come solfuro, sciolto in ammoniaca e pesato come ossido.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati ottenuti nelle singole cristallizzazioni. I valori si riferiscono alle composizioni espresse in rapporti molecolari per cento rispetto al fluogermanato sia per il liquido di partenza come per i cristalli raccolti.

Sistema Na_4SiF_6 — Na_2GeF_6	
Liquido	Cristalli
30 %	8 %
35	16
45	18
60	33
70	35
75	40
80	52
90	62
95	76

Con questi dati è stato costruito il diagramma n° 1 di ripartizione dei due composti nella soluzione e nei cristalli misti.

Da questo si rileva che, per l'isoterma di 50°C, si ha, dal punto di vista teorico, una completa miscibilità fra i due sali sodici. Dal punto di vista pratico è da notare però che nella miscibilità esiste una lacuna di fatto perchè nelle condizioni dell'esperienza risulta impossibile, a causa della differenza di solubilità, ottenere cristalli misti con oltre 80 %, sempre in rapporti molecolari rispetto al fluogermanato sodico.

Per i sali potassici invece, a causa della diversità dei reticoli cristallini dei sali puri, il campo di miscibilità sembra essere assai limitato.

Infatti si può osservare che da una soluzione dei due sali po-

tassici in rapporto molecolare 1 : 1 cristallizza prima una fase cubica contenente solo piccole quantità di fluogermanato (fino al 5 % circa) ed in seguito una fase esagonale praticamente priva di fluosilicato essendo questo già cristallizzato per la forte differenza di solubilità.

L'esame ottico dei cristalli è stato limitato all'osservazione delle forme presenti ed alla determinazione degli indici di rifrazione (¹).

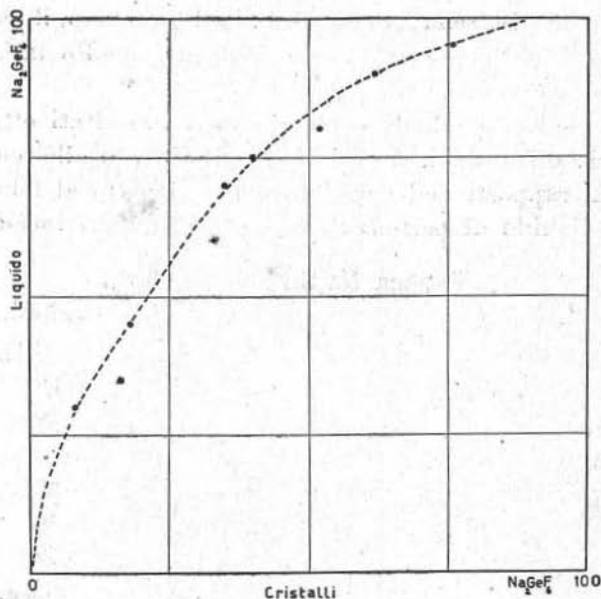


Fig. 1 — Diagramma di ripartizione soluzione-cristalli per l'isoterma di 50° del sistema $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{Na}_2\text{GeF}_6$.

Al microscopio binoculare i cristalli della serie sodica presentavano le seguenti caratteristiche:

Na_2SiF_6 - habitus prismatico: presente la combinazione di un prisma esagonale col pinacoide. Talvolta si osserva la combinazione del pinacoide col prisma esagonale di I e con quello di II ordine. Solo raramente si osserva combinata col prisma una bipiramide esagonale.

Na_2GeF_6 - habitus pinacoidale o bipiramidale presenti le combinazioni, di un prisma esagonale col pinacoide o di un prisma con una bipiramide esagonale.

Si è notata in questa serie una variazione dell'habitus che da

(¹) I cristalli sono molto piccoli e le misure goniometriche sono impossibili per lo stato delle loro facce.

prismatico nei cristalli ad alto contenuto in silicio passa a tabulare in quelli ad alto contenuto in germanio.

I cristalli della serie potassica presentavano le seguenti combinazioni di forme semplici:

K_2GeF_6 - normalmente apparenti bipiramidi esagonali combinate talvolta con due facce basali, l'habitus è generalmente allungato secondo l'asse verticale, più raramente ho osservato piramidi esagonali terminate da una faccia basale, i cristalli comuni sono dunque costituiti dalla combinazione di due piramidi con due pedioni ⁽¹⁾. K_2SiF_6 - nella sua forma α cubica si notano principalmente combinazioni del cubo con ottaedro e talvolta col rombododecaedro, ma sempre con il cubo predominante; nella forma esagonale β piramidi esagonali cave.

Gli indici di rifrazione sono stati determinati col normale metodo dell'immersione. Dato il bassissimo indice di rifrazione presentato normalmente dai fluosali sodici, inferiore a quello dell'acqua, ho dovuto ricorrere ad una soluzione satura di fluoborato di litio $LiBF_4$ ottenuta neutralizzando con carbonato di litio una soluzione al 50 % di acido fluoborico preparata secondo Line e Aradine (10). Il liquido così ottenuto, che risultava saturo poichè si era in presenza di corpo di fondo, aveva un indice di 1,312.

Frazioni di questo liquido sono state diluite con acqua in modo da ottenere una serie di soluzioni l'indice delle quali differiva di due unità alla terza cifra decimale, in modo da comprendere tutto l'intervallo studiato.

Per la luce gialla del sodio, sono stati ottenuti i seguenti dati:

Sale	R. M. %	ω	ε
Na_2SiF_6	0	1.312	1.309 ⁽²⁾
cristalli misti	8	1.316	1.314
» »	16	1.317	1.315
» »	18	1.317	1.315
» »	33	1.319	1.317
» »	35	1.320	1.318
» »	40	1.320	1.318
» »	52	1.322	1.320
» »	62	1.325	1.323
» »	72	1.331	1.329
Na_2GeF_6	100	1.327	1.324

⁽¹⁾ Le ricerche di Bode e Brockmann hanno infatti dimostrato che il composto appartiene alla classe piramidale diesagonale (vedi nota a pag. 15).

⁽²⁾ Questo valore è stato preso da un lavoro di Zambonini e Carobbi (14).

Per un cristallo misto della composizione 33 % R. M. si sono controllati gli indici mediante una determinazione quantitativa della birifrangenza con il compensatore di Berek.

Il cristallo, molto ben formato ad habitus nettamente prismatico, aveva uno spessore, misurato con un oculare micrometrico, di 0,310 mm. Poichè il ritardo misurato era di 706 μ la birifrangenza principale ($\omega - \varepsilon$) risultava di 0.0023 in ottimo accordo con la birifrangenza calcolata dalla differenza tra i due indici principali.

Per la serie potassica dove si avevano due fasi, cubica ed esagonale, si sono ottenuti i seguenti dati:

Fase cubica	Sali	R. M. %	n	
	K_2SiF_6	0	1.341	
	cristallo misto	—5	1.343	
	»	—5	1.344	
			ω	ε
Fase esagonale	K_2GeF_6	100	1.383	1.381

Come liquidi di confronto hanno servito, per la fase cubica, miscele acqua-alcool etilico e per la fase esagonale miscele di acetato di isoamile e alcool etilico.

I dati per la serie sodica sono riportati nel diagramma 2, dove si può notare che le curve che rappresentano la variazione degli indici di rifrazione al variare della composizione dei cristalli, dopo un brusco innalzamento iniziale, mantengono un andamento pressochè lineare fino ad arrivare ad un massimo in corrispondenza del cristallo misto a più alta percentuale di germanio, per poi ridiscendere ai valori del fluogermanato puro. Le due curve mantengono un andamento all'incirca parallelo, ciò che sta a significare la costanza della birifrangenza in tutto l'intervallo studiato.

La variazione non lineare dell'indice di rifrazione dei cristalli misti sodici studiati non deve sorprendere essendo un fenomeno comune. È da rilevare che il termine con il 72 % ha indici di rifrazione superiori a quelli dei componenti puri, ma anche altre volte sono stati trovati valori superiori a quelli dei componenti puri, in particolare ricordo che lo Zambonini (13), studiando i cristalli misti fra platino-, palladio e nichelcianuri di bario, ha trovato angoli degli assi ottici dei cristalli misti non compresi fra quelli dei componenti puri.

Per i sali potassici i dati a disposizione sono insufficienti, tuttavia si può rilevare che l'introduzione di germanio nel reticolo

cubico del fluosilicato produce, come era logico aspettarsi, un innalzamento dell'indice di rifrazione.

Dei sali in esame erano note solo le strutture del K_2GeF_6 studiata da Hoard e Vincent (6) e della modificazione cubica α del K_2SiF_6 fatta dal Ketelaar (9).

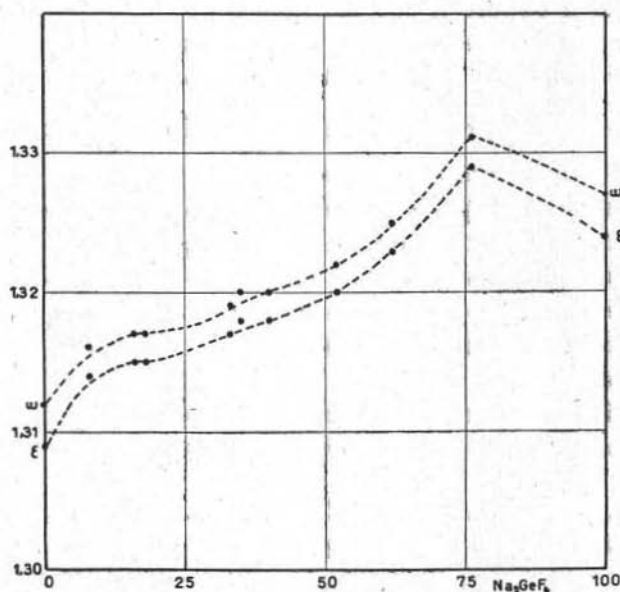


Fig. 2 — Variazione degli indici di rifrazione principali ω ed ϵ dei cristalli misti fra Na_2SiF_6 e Na_2GeF_6 col variare della loro composizione.

Restavano pertanto ancora non conosciute le strutture dei due sali sodici e della forma β esagonale del fluosilicato potassico.

Con una serie di fotogrammi a cristallo rotante ho potuto fornire per tutti i sali in questione le dimensioni della cella elementare ⁽¹⁾.

Poichè i fluosali studiati presentavano tutti, ad eccezione della forma α del fluosilicato potassico, simmetria esagonale (gli habitus più frequenti erano, come già accennato, prismi esagonali combinati con pinacoidi basale o con bipiramidi) sono state effettuate per ciascun sale tre riprese assumendo come asse di rotazione del

⁽¹⁾ La determinazione completa della struttura per questi sali è attualmente in corso.

cristallo: 1) l'asse senario di simmetria (asse cristallografico verticale), 2) nel piano a questo normale un asse cristallografico ed un asse a trenta gradi da questo.

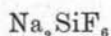
Dai vari fotogrammi si poterono così calcolare i periodi dei filari lungo i rispettivi assi di rotazione e precisamente dal primo il periodo c e dagli altri due, a seconda dell'orientazione, o il vero periodo a oppure il suo multiplo $a\sqrt{3}$.

Per la fase cubica del fluosilicato potassico sono state effettuate due riprese, una secondo l'asse [100], che ha dato il periodo a , l'altra secondo [110] che ha dato un periodo $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ confermando così che il reticolo era a facce centrate.

I cristallini a disposizione erano, si può dire, delle dimensioni più opportune in quanto erano abbastanza grandi per potere identificare i vari elementi cristallografici e, nello stesso tempo, sufficientemente piccoli per ottenere immagini nette sui fotogrammi.

In generale i cristalli usati avevano dimensioni da 1/10 a 3/10 di mm.

Qui di seguito riporto le tabelle che danno i valori trovati per le costanti reticolari dei vari sali studiati:



Asse	livello	p	$\text{tg } \mu = \frac{p}{R}$	μ	periodo
[001]	1	9.19	0.3202	17°45'	5.06
	2	21.93	0.7641	37°23'	5.08
					$c = 5.07$
[010]	1	5.05	0.1760	9°59'	8.89
	2	10.57	0.3683	20°13'	8.92
	3	17.67	0.6157	31°37'	8.82
					$a = 8.88$
[100]	1	2.90	0.1010	5°46'	15.35
	2	5.93	0.2066	11°40'	15.25
	3	9.04	0.3150	17°29'	15.40
	4	12.58	0.4383	23°40'	15.37
					$a\sqrt{3} = 15.34$
					$a = 8.86$
$a = 8.87 \text{ A.}$			$c = 5.07 \text{ A.}$		

Le riprese sono state effettuate in una camera per Polany $\varnothing 57.4 \text{ mm}$, usando la radiazione $K\alpha$ del Cu. ($\lambda = 1,542 \text{ A.}$) I simboli degli assi per i cristalli esagonali si riferiscono alla cella fittizia rombica.

Na_3GeF_6

Asse	livello	p	$\text{tg } \mu = \frac{p}{R}$	μ	periodo
[001]	1	9.07	0.3160	17°32'	5.12
	2	21.64	0.7540	37°01'	5.12
					$c = 5.12$
[010]	1	4.96	0.1728	9°48'	9.06
	2	10.50	0.3659	20°06'	8.97
	3	17.13	0.5969	30°50'	9.03
					$a = 9.02$
[100]	1	2.89	0.1007	5°45'	15.39
	2	5.80	0.2021	11°26'	15.56
	3	8.94	0.3115	17°18'	15.56
	4	12.36	0.4307	23°18'	15.59
	5	16.39	0.5711	29°44'	15.55
	6	21.37	0.7446	36°40'	15.49
					$a \sqrt{3} = 15.52$
					$a = 8.96$
$a = 8.99 \text{ A.}$			$c = 5.12 \text{ A.}$		

Cristallo misto sodico 40 % R. M.

Asse	livello	p	$\text{tg } \mu = \frac{p}{R}$	μ	periodo
[001]	1	9.12	0.3178	17°38'	5.09
	2	21.89	0.7627	37°20'	5.09
					$c = 5.09$
[010]	1	5.02	0.1749	9°55'	8.95
	2	10.57	0.3683	20°13'	8.92
	3	17.46	0.6084	31°19'	8.90
					$a = 8.92$
$a = 8.92 \text{ A.}$			$c = 5.09 \text{ A.}$		

K_2GeF_6

Asse	livello	p	$tg \mu = \frac{p}{R}$	μ	periodo
[001]	1	4.75	0.1655	9°24'	9.44
	2	10.00	0.3484	19°13'	9.37
	3	16.37	0.5704	29°42'	9.34
					$c = 9.38$
[010]	1	7.98	0.2780	15°32'	5.76
	2	18.22	0.6348	32°25'	5.75
					$a = 5.76$
[100]	1	4.46	0.1554	8°50'	10.04
	2	9.28	0.3233	17°55'	10.03
	3	14.98	0.5220	27°34'	10.00
	4	22.53	0.7850	38°08'	9.99
					$a \sqrt{3} = 10.01$
					$a = 5.78$

$$a = 5.77 \text{ A.}$$

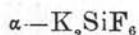
$$c = 9.38 \text{ A.}$$

$\beta-K_2SiF_6$

Asse	livello	p	$tg \mu = \frac{p}{R}$	μ	periodo
[001]	1	4.86	0.1693	9°37'	9.23
	2	10.11	0.3523	19°24'	9.28
	3	16.52	0.5756	29°55'	9.27
					$c = 9.26$
[100]	1	4.6	0.1603	9°06'	9.75
	2	9.4	0.3275	18°08'	9.91
	3	15.3	0.5331	28°04'	9.83
					$a \sqrt{3} = 9.83$
					$a = 5.67$

$$a = 5.67 \text{ A.}$$

$$c = 9.26 \text{ A.}$$



Asse	livello	p	$\text{tg } \mu = \frac{p}{R}$	μ	periodo
[100]	1	5.49	0.1913	10°50'	8.20
	2	11.64	0.4056	22°05'	8.20
					$a = 8.20$
[110]	1	7.95	0.2770	15°29'	5.78
	2	18.16	0.6328	32°19'	5.77
					$a \sqrt{2} = 5.77$
					2
					$a = 8.16$

$$a = 8.18 \text{ A.}$$

La misura dell'annerimento delle macchie dei fotogrammi è stata effettuata, attraverso minimi di deviazione galvanometrica, al fotometro Zeiss per righe spettrali, dotato di spostamenti graduati che permettevano di apprezzare il centesimo di millimetro.

Ad ogni macchia è stato assegnato l'indice del piano reticolato corrispondente per via grafica mediante l'uso del reticolo reciproco.

A tale scopo mi è parso più comodo considerare i vari reticoli esagonali come rombici a base centrata assumendo come periodo della cella rombica fittizia lo stesso periodo c e, nel piano orizzontale, quei medesimi periodi a ed $a/\sqrt{3}$ ottenuti dai singoli fotogrammi.

Essendo la cella rombica fittizia a base centrata, erano escluse a priori le riflessioni aventi $h + k$ dispari, ciò che restringeva molto l'ambiguità degli indici, l'esattezza dei quali era controllata dal confronto dei valori del $\text{sen}^2 \theta$ trovati attraverso la misura dei fotogrammi e quelli calcolati per l'indice trovato graficamente.

Dopo aver ricavato per ciascuna macchia il piano reticolato che l'aveva prodotta, si può ritornare nella croce assiale esagonale mediante la matrice:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

perchè si ha:

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2} a - \frac{1}{2} b \\ B = \phantom{\frac{1}{2} a - \frac{1}{2} b} b \\ C = \phantom{\frac{1}{2} a - \frac{1}{2} b} c \end{cases}$$

Sulla base delle misure effettuate sui singoli fotogrammi, già riportate nelle tabelle precedenti, si possono dare per i sali studiati le seguenti costanti reticolari:

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Na ₂ SiF ₆	8.87	5.07	0.5716
Na ₂ GeF ₆	8.99	5.12	0.5695
α K ₂ SiF ₆	8.18	—	—
β K ₂ SiF ₆	5.67	9.26	1.6331
K ₂ GeF ₆	5.77	9.38	1.6256

Con queste dimensioni della cella elementare ed i valori per la densità trovati sperimentalmente si può calcolare per ciascuno sale il numero di molecole contenute nella cella stessa:

	V	D sp.	M	N sp.	N	D
Na ₂ SiF ₆	345.45	2.755	188.-	3.05	3	2.710
Na ₂ GeF ₆	358.09	ca. 3	232.6	2.78	3	3.235
α K ₂ SiF ₆	547.32	2.665	220.2	3.99	4	2.671
β K ₂ SiF ₆	257.82	3.081	220.2	2.17	2	2.835
K ₂ GeF ₆	270.44	3.32	264.8	2.04	2	3.251

Hoard e Vincent danno per il fluogermanato potassico le costanti $a = 5.62$ A. $c = 4.65$ A. ed $N = 1$. Confrontando con i valori da me ottenuti si può notare una piccola differenza nel valore di a , ma per c un valore metà che porta alla presenza nella cella elementare di una sola molecola invece di due (¹).

(¹) Durante la correzione delle bozze ho potuto leggere una nota di H. Bode e R. Brockmann sulla struttura cristallina dei fluogermanati (Zur Kristallstruktur der Hexafluorogermanate - Zeit. anorg. allgem. Chem. **269**, 173 (1952)).

Questi hanno osservato che il fluogermanato potassico è dimorfo: a bassa temperatura si ha una fase trigonale, quella studiata da Hoard e Vincent, che

Ottimo appare l'accordo per il fluosilicato potassico cubico con il valore trovato dal Ketelaar ($a = 8.168 \text{ \AA}$).

Per il cristallo misto sodico di composizione 40 % R. M. in fluogermanato, le cui costanti reticolari sono riportate a pg. 11, si sono ottenuti valori intermedi fra quelli dei componenti puri, ciò che fa supporre una variazione completa e continua delle dimensioni della cella fra quelle dei componenti puri.

Conclusioni. — Sulla base dei risultati ottenuti si può ammettere come dimostrata l'ipotesi fatta e cioè che la costante presenza di germanio nei silicati di origine pneumatolitica e idrotermale sia da attribuire alla presenza del germanio, quale sostituyente isomorfogeno del silicio, nei fluosilicati alcalini da cui tali silicati si sono formati.

*Firenze, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università,
Centro di Studio per la Geochimica e la Mineralogia del C. N. R.
Giugno 1953.*

BIBLIOGRAFIA

- (1) GOLDSCHMIDT V. M., *Ueber das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlen-Produkten*. Nachr. Gesell. Wissen. Göttingen, Mathem. Phys. Klasse - 398 (1930).
- (2) GOLDSCHMIDT V. M., *Zur Kristallchemie des Germaniums*. Nachr. Gesell. Wissen. Göttingen, Mathem. Phys. Klasse - 184 (1931).
- (3) GOLDSCHMIDT V. M. e PETERS Cl., *Zur Geochemie des Germaniums*. Nachr. Gesell. Wissen. Göttingen, Mathem. Phys. Klasse - 141 (1933).
- (4) GOLDSMITH J., *Gallium and germanium substitutions in synthetic feldspars*. Mineral. Abstr. - XI, 326 (1951).
- (5) GOSSNER in GROTH P., *Chemische Kristallographie*. I Teil, pg. 484 Lipsia 1906.

per riscaldamento a 350° per 18 ore passa alla fase esagonale, gruppo spaziale C_{6v}^4 e costanti $a = 5.71 \text{ \AA}$, $c = 9.27 \text{ \AA}$, ed $N = 2$.

L'accordo con i valori da me ottenuti è abbastanza buono, resta peraltro da spiegare il fatto che tale modificazione esagonale, di alta temperatura secondo Bode e Brockmann, si sia potuta ottenere per semplice cristallizzazione da soluzione acquosa.

- (6) HOARD J. e VINCENT W., *The structure of complex fluorides* K_2GeF_6 and $(NH_4)_2GeF_6$. Journ. Amer. Chem. Soc. - **61**, 2849 (1939).
- (7) INGERSON E., MOREY G. W. e TUTTLE O. F., *The systems* $K_2O-ZnO-SiO_2$, $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ and $Zn_2SiO_4-Zn_2GeO_4$. Amer. Journ. of Science - **246**, 21 (1948).
- (8) *International Tables for X-Ray Crystallography*. Vol. I - Birmingham 1952.
- (9) KETELAAR J., *Die Kristallstruktur von K-, Rb-, Cs- und Tl-Silicofluorid und von* $Li MnO_4 \cdot 3H_2O$. Zeit. Krist. - **90**, 341 (1935).
- (10) LINE W. R. e ARADINE P. W., *Determination of quartz in the presence of silicates*. Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. - **9**, 60 (1937).
- (11) PORTER M. W. e SPILLER R. C., *The Barker Index of Crystals*. Vol. I - Cambridge 1951.
- (12) RANKAMA K. e SAHAMA Th., *Geochemistry*. Chicago 1950.
- (13) ZAMBONINI F., *Contributo allo studio delle proprietà fisiche delle miscele isomorfe*. Festschrift Victor Goldschmidt, Heidelberg 1928.
- (14) ZAMBONINI F. e CAROBBI G., *Sulla presenza del fluosilicato sodico e di quello di potassio tra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio*. Annali R. Osserv. Vesuv. - **III**, 1 (1926).