

ordinari, mentre gli altri quattro potrebbero essere interpretati o come legami idrogeno biforcuti, oppure come semplici legami ionici. La struttura della hannayite mostra qualche analogia con quella della schertelite  $[\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ : si hanno strati (110) formati da ottaedri di Mg e tetraedri di P, uniti per i vertici; gli strati sono collegati da legami idrogeno delle molecole d'acqua e degli ioni ammonio. Negli strati della schertelite, tuttavia, si ritrovano gruppi di poliedri isolati, con legami assai più labili che nella hannayite; è possibile quindi ipotizzare un semplice meccanismo per la reazione di trasformazione dell'hannayite in schertelite in presenza di una soluzione di  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ : gli strati vengono preservati, con rotture di legami al loro interno e inserimento di nuovi ioni  $\text{NH}_4^+$ .

(Il lavoro verrà pubblicato su « *Acta Crystallographica* »).

A. DAL NEGRO, G. ROSSI, V. TAZZOLI - *La struttura cristallina della lantanite.*

La lantanite è un carbonato di formula  $(\text{La,Ce})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; cristallizza nel sistema rombico con le seguenti costanti reticolari:  $a = 9.504$ ,  $b = 16.943$ ,  $c = 8.937$  Å; gruppo spaziale Pbnb,  $Z = 4$ . Il cristallo usato per l'analisi strutturale proviene da Bastnaes, Svezia, e presenta un rapporto La:Ce di circa 1:1. La struttura è stata determinata su dati diffrattometrici e raffinata col metodo dei minimi quadrati fino ad un fattore di discordanza  $R = 0,025$ . Le coordinate degli atomi di idrogeno appartenenti a tre delle quattro molecole di acqua presenti nell'unità asimmetrica, sono state ricavate da una sintesi delle differenze. La lantanite presenta una struttura a strati. Questi sono formati dai poliedri di coordinazione degli atomi La e Ce. Gli strati, normali a  $b$ , sono collegati fra loro solo attraverso legami idrogeno: ciò spiega la perfetta sfaldatura secondo il piano (010). Dei due atomi di terre rare non equivalenti, uno è legato a sei ossigeni dei gruppi  $\text{CO}_3^{--}$  ed a quattro molecole di acqua, l'altro ad otto ossigeni ed a due molecole di acqua. Una molecola d'acqua su quattro non è legata ai cationi trivalenti, ma partecipa solo al collegamento fra gli strati.

(Il lavoro verrà pubblicato su « *The American Mineralogist* »).

R. FISCHER e F. PERTLIK - *Raffinamento delle strutture cristalline della schafarzikite e del biossido di selenio  $\text{SeO}_2$ .*

È stata rideterminata la struttura cristallina della schafarzikite  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ ,  $a = 8,59$ ,  $x = 5,91$  (Å), gruppo spaziale  $\text{P4}_2/\text{mbc}$ ,  $Z = 4$ , e raffinata su intensità raccolte con un diffrattometro semiautomatico STADI-2 (Stoe e Cie) fino a un indice di discordanza di  $R = 0,056$  %. Nella schafarzikite il ferro bivalente ha una coordinazione ottaedrica

debolmente distorta. Le distanze interatomiche nel poliedro attorno al ferro variano fra 2,179(5) e 2,102(4) Å, gli angoli fra 83,5(2)° e 96,5(2)°. Con spigoli comuni questi poliedri formano una catena lungo l'asse quaternario. Anche le piramidi trigonali formate da un atomo di antimonio e tre atomi di ossigeno con distanze Sb-O fra 1,917(6) e 1,987(3) sono combinate a catene lungo lo stesso asse. Infine la struttura risulta composta da strati paralleli a (110) costituiti da queste catene.

Nell'ambito di un programma di ricerche sulle relazioni cristallografiche del Se-IV è stata raffinata la struttura di  $\text{SeO}_2$ , che cristallizza nel gruppo spaziale  $P4_2/\text{mbc}$  con  $Z = 8$ . Le costanti reticolari sono:

$$a = 8,353 \text{ Å}, \quad c = 5,051 \text{ Å}.$$

Le intensità di 216 riflessi sono state raccolte collo stesso diffrattometro usando la radiazione  $\text{MoK}_\alpha$  fino a  $\sin \vartheta/\lambda < 0,75$ . Il raffinamento della struttura mediante minimi quadrati è stato ottenuto partendo dai parametri atomici dati da McCULLOUGH che precedentemente (1937) si era occupato di questa struttura. L'indice di discordanza per i 203 riflessi la cui intensità era maggiore della deviazione standard è  $R = 0,050$ . Le coordinate finali ed i parametri termici isotropi sono:

|           |                  |                  |            |                |
|-----------|------------------|------------------|------------|----------------|
| Se 8(h)   | $x = 0,1334(1)$  | $y = 0,2105(1)$  | $z = 0,0$  | $B = 0,94(2)$  |
| 0(1) 8(g) | $x = 0,3624(7)$  | $y = 0,8624(7)$  | $z = 0,0$  | $B = 1,53(17)$ |
| 0(2) 8(h) | $x = 0,4434(10)$ | $y = 0,3268(11)$ | $zz = 0,0$ | $B = 1,61(18)$ |

Il selenio coordina tre atomi di ossigeno formando una piramide trigonale. Due distanze Se-O sono 1,799(4), la terza invece è 1,617(9). Quest'ultima è più corta di 0,14 Å in confronto al valore precedentemente determinato da McCULLOUGH. Ma anche in altre combinazioni del Se-IV tali distanze sono note (p. es. 1,64 in  $\text{SeO}(\text{OH})_2$ , 1,65 nella selenite acida di litio e 1,61 in  $\text{PbSeO}_3$ ). Se si prende in considerazione anche la seconda sfera di coordinazione del selenio (distanze fra 2,766(9) e 2,873(5) Å) questo atomo centra un ottaedro molto distorto (gli angoli « retti » variano da 72° a 125°). Uno dei due ossigeni coordina due atomi di selenio, l'altro, con la distanza più corta, è legato a un solo selenio.

La struttura cristallina di  $\text{SeO}_2$  è caratterizzata da una serie di quattro catene della formula  $\text{SeO}_2$ . Ogni catena corre nella direzione [001]. I due angoli nella catena sono 90,2(2)° (vertice selenio) e 122,0(2)° (vertice ossigeno). L'angolo 0(1)-Se-0(2) fuori della catena è 98,9(3).

Tutti i seleni giacciono in piani paralleli a (110). Ma anche i due atomi di ossigeno simmetricamente indipendenti si trovano in (altri) piani paralleli a (110).

Il raffinamento con fattori termici isotropi è stato seguito da quattro ulteriori cicli di minimi quadrati a matrice completa con fattori termici anisotropi fino a un fattore di discordanza di  $R = 0,049$ . Ne risultano ellissoidi le cui posizioni sono plausibili con la struttura. Poichè gli  $F_{\text{hkl}}$  sono stati misurati solo per  $l \leq 3$ , le deviazioni standard nella direzione [001] sono risultate elevate e non permettono trarre conclusioni attendibili.

*(Il lavoro originale verrà pubblicato separatamente su «TMPM»).*