

STEFANO MERLINO *

LE STRUTTURE DEI TETTOSILICATI

Nelle pagine che seguono utilizzerò il termine «tettosilicati» nella accezione di Zoltai: saranno cioè considerati tra gli ioni costituenti l'impalcatura tridimensionale tutti gli ioni a coordinazione tetraedrica, quindi anche Be^{+2} , B^{+3} , P^{+5} , ... oltre a Si^{+4} e Al^{+3} . Saranno oggetto della trattazione solo le impalcature ottenute per condivisione di vertici, con la limitazione che ogni vertice sia condiviso da due e solo due tetraedri; non saranno quindi trattate strutture a condivisione incompleta (bavenite, ussingite, ...) e neppure strutture in cui alcuni vertici sono condivisi da tre tetraedri (fenacite, bertrandite, ...): di entrambi questi gruppi si occupa la relazione avente come tema i «quasi-tettosilicati». Farò generalmente riferimento solo a minerali; composti di sintesi saranno introdotti, specie nel caso delle zeoliti, se necessari per esemplificare strutture possibili, seppur non riscontrate, o non ancora riscontrate, in natura. Infine darò particolare rilievo al tipo d'impalcatura tridimensionale, trascurando generalmente le deformazioni che l'impalcatura subisce in minerali diversi, la posizione degli ioni al di fuori dell'impalcatura ed i problemi d'ordinamento degli ioni in coordinazione tetraedrica, aspetti che sono trattati nelle relazioni aventi come argomento specifici gruppi di minerali (zeoliti, feldspatoidi).

Non è mia intenzione di dare una classificazione su basi rigorose delle strutture dei tettosilicati. Esistono già diversi sistemi di classificazione strutturale e possono essere citati:

- a) il sistema di LIEBAU (1962). Sulla scia dei suoi pregevoli lavori sulla struttura e la classificazione degli inosilicati, Liebau ha voluto utilizzare le catene silicatiche come unità base per la classificazione dei tettosilicati, descritti come costituiti dalla connessione di catene singole di tetraedri. È da osservare che alcuni gruppi anche importanti di minerali, per es. i minerali del gruppo della natrolite, non sono inquadrabili in questo schema. D'altra parte il potere descrittivo di un tale sistema è abbastanza limitato. Potere descrittivo maggiore lo ha
- b) il sistema di ZOLTAI (1960). Tale autore classifica i tettosilicati in base agli anelli di tetraedri che compaiono nella loro struttura. Poichè in una stessa struttura possono essere presenti anelli a diverse molteplicità (intendendo con

* Istituto di Mineralogia dell'Università di Pisa.

tale termine il numero di tetraedri nell'anello), Zoltai propone di elencare gli anelli presenti in ordine di molteplicità, enumerando al massimo quattro tipi di anello e anelli a molteplicità massima dodici. Un terzo metodo per caratterizzare e classificare strutture ad impalcatura tridimensionale di tetraedri è:

- c) il sistema di MEIER e MOECK (1974), basato sulle sequenze di coordinazione. Ogni atomo in coordinazione tetraedrica è connesso a $n_1 = 4$ atomi in coordinazione tetraedrica (atomi T) adiacenti, questi a loro volta sono connessi ad n_2 ulteriori atomi T,... In tal modo per ciascun atomo T dell'impalcatura tridimensionale può ricavarsi una sequenza di coordinazione del tipo

$$n_1 = 4 \quad n_2 \leq 12 \quad n_3 \leq 36... \quad n_k \leq 4 \times 3^{k-1}$$

Le sequenze di coordinazione per ciascun atomo T dipendono solo dalla topologia dell'impalcatura tridimensionale, non dalla simmetria, dalle dimensioni di cella o altri dati strutturali. Atomi T topologicamente equivalenti hanno le stesse sequenze di coordinazione; nel caso di impalcature contenenti atomi T topologicamente non equivalenti, si possono assegnare valori medi dei vari indici n_k . Sequenze di coordinazione fino a $\bar{n}_5$ sono generalmente sufficienti a distinguere

TABELLA 1

*Sequenze di coordinazione calcolate da Meier e Moeck
per alcuni tetrasilicati*

	$\bar{n}_1$	$\bar{n}_2$	$\bar{n}_3$	$\bar{n}_4$	$\bar{n}_5$
Faujasite	4	9	16	25	37
Linde A	4	9	17	28	42
Sodalite	4	10	20	34	52
Cancrinite	4	10	20	34	54
Mordenite	4	11.67	22.00	38.00	60.33
Epistilbite	4	11.67	22.00	39.33	64.33
Bikitaite	4	12.00	24.00	42.67	69.33

i diversi tipi di impalcatura. Nella tab. 1 vengono date le sequenze di coordinazione per le strutture di sette tetrasilicati (strutture strettamente correlate danno sequenze di coordinazione quasi uguali; strutture contenenti un gran numero di anelli a 4 termini danno luogo a valori bassi di $\bar{n}_k$).

Ciascuno dei sistemi cui si è fatto cenno ha determinati vantaggi, ma nessuno di essi soddisfa compiutamente agli scopi che J. V. SMITH (1963) fissò in termini assai chiari per ogni utile sistema classificativo:

- 1) rendere i dati più facilmente accessibili ad un vasto gruppo di studiosi;
- 2) rendere più semplicemente comprensibili le relazioni tra strutture;
- 3) aiutare lo sviluppo di idee sulla natura delle strutture cristalline e suggerire ipotesi plausibili per la struttura di composti naturali e di sintesi.

Nei tettosilicati l'unità strutturale primaria è ovviamente il tetraedro (SiO_4 , AlO_4 , BeO_4 ...). L'esame di un numero ormai ampio di strutture di tettosilicati mostra tuttavia che i tetraedri si collegano a dare un numero abbastanza limitato di unità strutturali più complesse: anelli, gabbie o catene. Una volta chiarita la struttura di codeste unità strutturali, il problema della comprensione di una impalcatura tridimensionale, anche notevolmente complessa, è drasticamente semplificato, riducendosi al problema di comprendere quale tipo di collegamento tra identiche unità strutturali si realizza per dare luogo a quella determinata struttura tridimensionale. È ovvio come in tal modo, oltre a semplificare la descrizione strutturale, si soddisfano le altre due condizioni di J. V. Smith; infatti: a) le diverse strutture di uno stesso gruppo ci appaiono ora come modi diversi di collegare identiche unità strutturali; b) è possibile spesso una analisi sistematica volta a determinare tutti i possibili modi di collegamento, entro certe condizioni, delle unità strutturali, alcuni dei quali potranno corrispondere a strutture non ancora determinate.

L'unità strutturale può essere, come ho accennato in precedenza, un anello di tetraedri, una catena di anelli, una gabbia o un poliedro le cui facce sono costituite di anelli di tetraedri. In ogni caso gli anelli giocano un ruolo determinante ed è quindi opportuno conoscere quali anelli ricorreranno con maggior frequenza nelle strutture dei tettosilicati. ZOLTAI e BUEGER (1960) hanno calcolato l'energia potenziale per anelli di tetraedri silicatici di molteplicità diverse e di varie forme: per quelli isolati un minimo dell'energia è ottenuto per molteplicità da quattro a sette, indipendentemente dalla forma dell'anello. Ciò trova riscontro nel gran numero di anelli a molteplicità quattro, cinque e sei che si presentano nelle strutture dei tettosilicati. Questo offre la possibilità di una prima grande suddivisione delle strutture dei tettosilicati in tre grandi gruppi a seconda della molteplicità, quattro, cinque o sei, degli anelli che costituiscono o concorrono a costituire le unità strutturali.

Unità strutturali basate su anelli a molteplicità quattro

La figura 1 mostra quattro tipi di anello a molteplicità quattro che possono dare luogo ad impalcature tridimensionali. Le prime tre configurazioni possono dar luogo a catene infinite, la quarta non dà luogo a catene, ma, per collegamento tridimensionale dell'unità cubica rappresentata nella figura, può dare luogo ad una impalcatura tettosilicatica, corrispondente alla struttura ipotizzata da BARRER, BULTITUDE e KERR (1959) per la zeolite sintetica Na-P1.

SMITH e RINALDI (1962) hanno studiato i possibili modi di collegamento per i tre diversi tipi di catene. È ovvio che in ogni caso ci sono infiniti possibili modi di collegamento; se ne ottiene un numero finito limitando i periodi di ripetizione nel piano normale alle catene. Nel loro lavoro gli autori riportano i più semplici modi di collegamento per catene UDUD e UUUD (quattro nel primo caso e sette nel secondo). Nessuna di codeste strutture è stata ancora ritrovata, nè per composti

naturali nè per prodotti di sintesi. Si può osservare che tali strutture tridimensionali possiamo pensarle come costituite dalla ripetizione di strati strutturali bidimensionali aventi lo spessore dato dal periodo di ripetizione lungo la catena. Il metodo seguito da Smith e Rinaldi per ricavare possibili strutture tettosilatiche è quindi valido anche per ottenere possibili strutture fillosilatiche. Un'analisi in questo senso era chiaramente al di fuori degli scopi di questa relazione, ma può essere interessante osservare che la struttura indicata con α nel lavoro di Smith e Rinaldi corrisponde alla struttura dello strato tetraedrico della *macdonaldite* e della *delhayelite*.

Infine Smith e Rinaldi ricavarono diciassette modi semplici (periodi inferiori a 15 Å nel piano normale alle catene) di collegare catene UDD: uno di questi

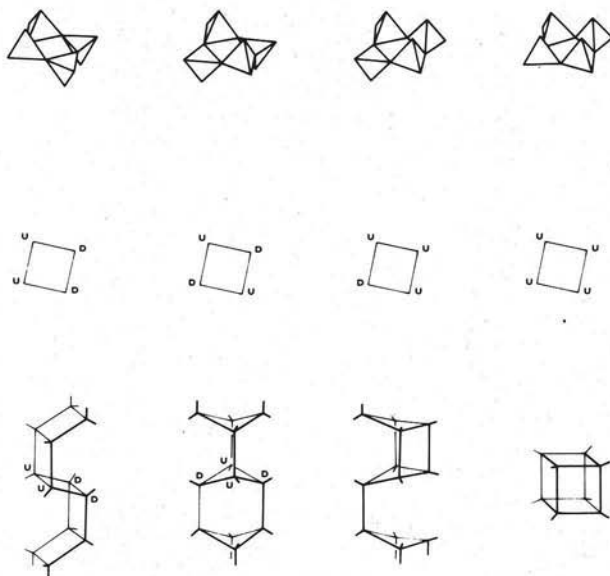


Fig. 1. — La figura mostra in alto quattro tipi di anello a molteplicità quattro; al centro le relative schematizzazioni, indicando con D i tetraedri col vertice libero verso il basso, con U quelli col vertice libero verso l'alto; in basso le catene cui possono dar luogo le prime tre configurazioni e l'unità cubica cui dà luogo la configurazione UUUU.

modi corrisponde alla struttura dei *feldspati*, altri corrispondono alle strutture della paracelsiana, della gismondina, della phillipsite. È necessario ricordare che Smith e Rinaldi svolsero la loro analisi assumendo una catena ideale, quale quella riportata in fig. 1: in essa i successivi anelli si proiettano esattamente l'uno sull'altro. Se tuttavia si esamina la struttura reale dei feldspati si osserva che anelli successivi sono ruotati l'uno relativamente all'altro. La conseguenza è che per ognuno dei diciassette collegamenti esistono due possibili tipi strutturali (SMITH, 1968), che differiscono in questo: se si ruota un anello tetraedrico rispetto al successivo in modo da tendere i legami nella catena, si tendono anche i legami tra catene nel caso del primo tipo strutturale, si accorciano i legami tra catene nel secondo tipo

strutturale; se si ruotano gli anelli in modo da accorciare i legami lungo la catena, si accorciano anche i legami tra catene nel primo tipo strutturale, si tendono nel secondo. La possibilità di rotazione cooperativa nel caso del primo tipo strutturale spiega l'aggettivo « flessibile » con cui Smith qualifica le strutture di questo tipo.

Nella fig. 2 sono riportati cinque dei diciassette modi di collegamento ricavati da Smith e Rinaldi, corrispondenti alle strutture di cinque composti: *feldspati*, *paracelsiana*, *harmotomo*, *gismondina* e un composto sintetico denominato *fase A*, a composizione $\text{BaAlSi}_2\text{O}_6(\text{Cl}, \text{OH})$, gruppo spaziale $14_2/\text{mmm}$, $a = 14,194$, $c = 9,934 \text{ \AA}$ (SOLOV'eva, BORISOV e BAKAKIN, 1972).

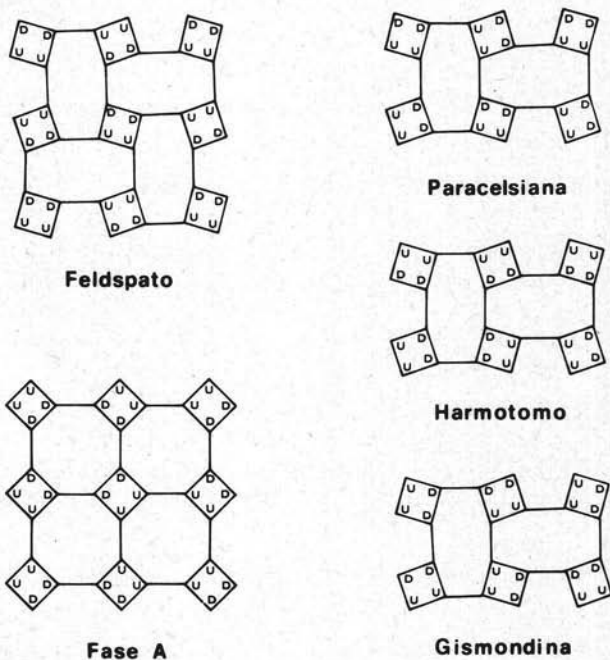


Fig. 2. —Schemi strutturali in termini di catene UUDD per i cinque composti: feldspato, paracelsiana, harmotomo, gismondina e fase A.

È opportuno ricordare che mentre la struttura dei feldspati è del tipo non flessibile, le altre quattro sono invece del tipo flessibile. È superfluo ricordare come la struttura dei feldspati corrisponda ad un gran numero di minerali: ricorderò solo, perchè contenente boro invece di alluminio, la *reedmergnerite* NaBSi_3O_8 . Isostrutturali con la paracelsiana sono la *danburite* $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, gruppo spaziale Pbnm , e la *hurlbutite* $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, gruppo spaziale $\text{P2}_1/\text{a}$. Isostrutturale con l'harmotomo è la *phillipsite*. Isostrutturali con la gismondina sono il composto sintetico *Na P1* e, secondo un recente lavoro di GOTTARDI e ALBERTI (1974), la *garronite*, gruppo spaziale $\text{I4}_1/\text{amd}$, caratterizzata da domini submicroscopici in quattro orien-

tazioni. Infine isostrutturali con il composto sintetico fase A sembrerebbero, sulla base di spettri di polvere e composizione chimica, altri composti sintetici preparati da BARRER e coll. (1959), per es. la fase *Na-P3*, ortorombica con $a = 14,1$, $b = 14,0$, $c = 9,8$ Å.

Tornando ora alle catene UDUD, possiamo notare come esse si ritrovino isolate nella *narsasukite*, nella quale sono collegate mediante gli ottaedri che formano la coordinazione del titanio. Un collegamento di tali catene a dare una impalcatura tridimensionale si ha, mediante ulteriori anelli a molteplicità quattro, nella struttura delle *scapoliti*.

Anelli a configurazione UDUD possono poi essere collegati mediante singoli tetraedri a dare le catene caratteristiche dei minerali del gruppo delle zeoliti fibrose, che furono tra le prime zeoliti di cui si determinò la struttura (PAULING, 1930). L'aspetto comune a tutte le zeoliti di tale gruppo è la catena di periodicità $c = 6,6$ Å. Tali catene si connettono a formare impalcature tridimensionali condividendo i vertici liberi, sì che ogni catena è circondata da quattro altre catene. Un'analisi completa dei diversi modi di connettere le catene è stata fatta recentemente da ALBERTI e GOTTARDI (1975). Nella fig. 3 è mostrata la catena con le quote dei vertici liberi date come multipli di $c/8$. Ciascuna catena è designata dall'altezza a cui si trova il suo tetraedro centrale (la catena in fig. 3 può essere designata 0 ovvero 8

o un multiplo di 8). Una catena n (tetraedro centrale ad altezza $\frac{n}{8}c$) è collegata a quattro catene adiacenti mediante la coppia di tetraedri D e la coppia di tetraedri U. I due tetraedri D possono essere connessi a tetraedri D (le due catene adiacenti sono quindi ad altezza n), oppure uno a un tetraedro D ed uno ad un tetraedro U (catene adiacenti ad altezze n e $n-2$), oppure entrambi a tetraedri U (catene ad altezza $n-2$).

D'altra parte i due tetraedri U possono essere connessi a due tetraedri U (catene ad altezza n), ad un tetraedro U e ad un tetraedro D (catene ad altezza n e $n+2$), ovvero a due tetraedri D (catene ad altezza $n+2$). Abbiamo quindi nove possibili modi di connettere quattro catene ad una catena centrale. Alberti e Gottardi introducono l'utile simbolismo:

- $n = n$ connessione tra catene alla stessa altezza;
- $n \rightarrow n+2$ connessione con una catena ad altezza $n+2$;
- $n \leftarrow n-2$ connessione con una catena ad altezza $n-2$.

Utilizzando codesto simbolismo i nove modi di connessione possono essere descritti come in tab. 2. Dalla tabella appare chiaro il significato di schema inverso e schema unitario. Considerando lo schema diretto e quello inverso come un unico schema, si hanno sei schemi possibili e sono quindi possibili sei diverse strutture che utilizzino ciascuna un unico schema.

È opportuno ricordare che sono stati riscontrati finora, nelle zeoliti fibrose, due modi di ordinamento dei cationi tetraedrici, quello che si realizza nella natrolite e quello che si realizza nella thomsonite. Sulla base di tali conoscenze, partendo dai sei schemi suddetti, Alberti e Gottardi ricavano le simmetrie e le costanti di cella per tutte le strutture possibili con distribuzione dei cationi tetraedrici disordinata, tipo natrolite, tipo thomsonite. I principali risultati sono riassunti nella tab. 3.

TABELLA 2

Schemi di interconnessione delle catene delle zeoliti fibrose

No.	Schema diretto	Schema unitario	Schema inverso	Simmetria rotazionale dello schema
1				4
2				2
3				2
4				1
5				1
6				1

Ancora su anelli tipo UDUD è basata la struttura dell'*analcite*, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gruppo spaziale $\text{Ia}3\text{d}$, $a = 13,72 \text{ \AA}$: l'interconnessione degli anelli UDUD dà origine ad anelli a molteplicità sei assai regolari e ad anelli a molteplicità otto e dodici assai distorti. Strutturalmente correlati alla analcite sono i seguenti minerali: *wairakite* $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *pollucite* $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *leucite* KAlSi_2O_6 , *viseite* $\text{NaCa}_5\text{Al}_{10}\text{Si}_3\text{P}_5\text{O}_{30}(\text{OH})$, *kehoite* $(\text{Zn,Cu})\text{Al}_2\text{P}_2(\text{H}_3)_2\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *hsingualite* $\text{Ca}_3\text{Li}_2(\text{BeSiO}_4)_3\text{F}_2$.

TABELLA 3

Gruppi spaziali delle strutture ottenibili connettendo le catene secondo i diversi schemi

Tipo strutturale	Distribuzione disordinata	Ordinamento tipo natrolite	Ordinamento tipo thomsonite
①	$P\bar{4}2_1m$	$P2_12_12$ edingtonite	$P\bar{4}2_1c$
②	$Pman$ gonnardite(?)	$P2/b$	$Pcnn$ thomsonite
③	$I\bar{4}2d$ natrolite tetragonale	$Fdd2$ natrolite	N.P.
④	$Pmma$	$P2/a$	$Pcca$
⑤	$Imma$	$B2/b$	N.P.
⑥	$Pmna$	$P2_1/a$	N.P.

N.P. = Non possibile.

Mesolite e scolecite, che devono considerarsi collocate nella stessa casella della natrolite, hanno simmetria inferiore.

Unità strutturali basate su anelli a molteplicità cinque

Una prima struttura che possiamo classificare in questo raggruppamento è quella della *yugawaralite*. Il motivo strutturale è assai semplice: una coppia di anelli pentagonali collegati per uno spigolo. La struttura della yugawaralite è rappresentata nella fig. 4 a; gli spigoli si protendono da parti opposte del piano del disegno: lo strato rappresentato in figura è correlato al successivo da un piano di simmetria, con formazione di anelli a molteplicità quattro come collegamento tra strati. La struttura è anche descrivibile come una successione di strati strutturali, aventi periodi di traslazione c e b (normale al piano del disegno), strati che si susseguono secondo la traslazione $t_1 = a$. La particolare geometria degli strati fa sì che una coppia di strati connessi da una traslazione t_1 ed una coppia connessa da una traslazione $t_2 = a + c/2$ siano geometricamente equivalenti: siamo quindi in presenza di strutture ordine disordine nella accezione della DORNBERGER-SCHIFF (1956, 1964, 1966). Sono possibili infinite strutture ordinate e disordinate corrispondenti alle infinite possibili successioni dei vettori t_1 e t_2 : in

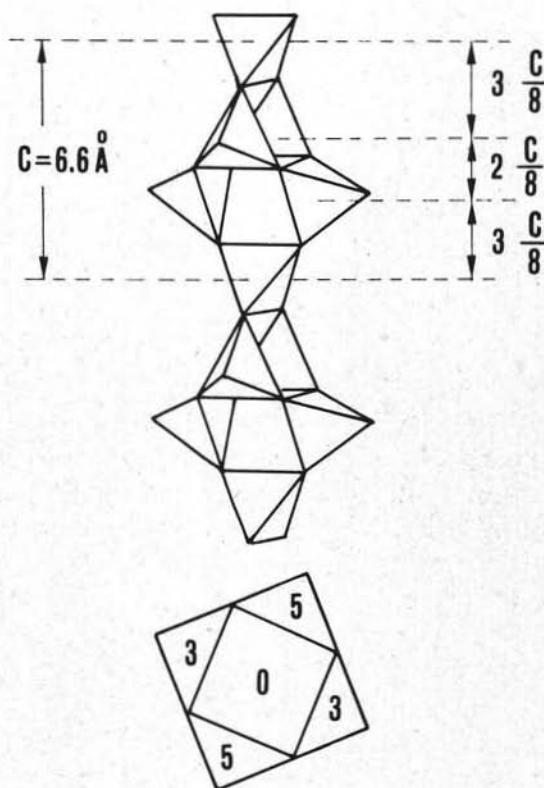


Fig. 3. — Catena di tetraedri caratteristica delle zeoliti fibrose. Nella parte inferiore del disegno la catena è vista in proiezione lungo c .

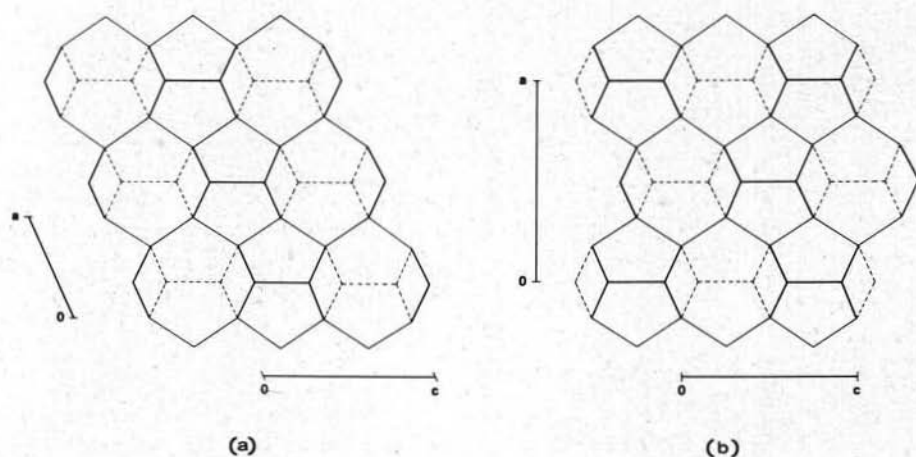


Fig. 4. — Schemi strutturali dei due membri a massimo grado di ordine della famiglia di strutture OD comprendente la yugawaralite. Lo schema strutturale a sinistra corrisponde alla yugawaralite, monoclinica; lo schema a destra corrisponde ad una struttura con cella rombica.

tutte queste strutture coppie qualsiasi di strati adiacenti sono geometricamente equivalenti. La teoria delle strutture OD introduce il concetto di strutture di massimo grado di ordine: in tali strutture non solo coppie, ma triple, quadruple, ..., n -uple qualsiasi di strati sono geometricamente equivalenti. Nel caso della presente famiglia di strutture OD si hanno due strutture a massimo grado di ordine, la prima corrispondente alla successione $t_1 t_1 t_1 \dots$ che si realizza nella yugawaralite (fig. 4a); la seconda corrispondente alla successione $t_1 t_2 t_1 t_2 \dots$ (fig. 4b). BARRER e MARSHALL (1965) hanno sintetizzato e studiato una zeolite di stronzio, $Sr-Q$, il cui spettro di polvere mostra notevoli somiglianze con quello della yugawaralite; lo spettro tuttavia non è indicizzabile usando le costanti di cella della yugawaralite. È possibile che la struttura di tale zeolite sintetica corrisponda ad uno dei membri ordinati della famiglia di strutture OD ora descritta.

Appartengono a questo raggruppamento strutturale anche i minerali del gruppo della mordenite e quelli del gruppo della heulandite. L'unità strutturale caratteristica dei primi è la gabbia a quattro anelli pentagonali. Tali gabbie possono connettersi a dare le ben note catene mordenitiche. È a tali catene che si è rivolta principalmente l'attenzione finora, anche se esse ricorrono solo in due minerali del gruppo, mordenite e dachiardite. Pur prestando la dovuta attenzione alle colonne mordenitiche, ho posto maggior enfasi sugli strati strutturali perchè su tale base risultano più evidenti le affinità e le differenze tra i vari minerali del gruppo. Nella fig. 5 sono riportati gli strati strutturali della *dachiardite* e della *epistilbite*. Su di una struttura a maglie esagonali si attaccano «maniglie» da ambo le parti del piano: in entrambi gli strati ad un filare di anelli esagonali con «maniglie» attaccate da una parte del piano segue un filare con «maniglie» attaccate dalla parte opposta. Consideriamo nello strato dachiarditico la prima coppia di filari; la coppia successiva potrà occupare due posizioni geometricamente equivalenti: quella che si realizza nello strato dachiarditico e quella che si realizza nello strato epistilbitico. Siamo in presenza di una, o meglio di due famiglie di strutture ordine disordine; le famiglie sono due perchè occorre tener conto della doppia possibilità di collegamento degli strati nella direzione normale al piano. Nella struttura della dachiardite lo strato successivo è correlato a quello rappresentato in fig. 5 da un asse binario (fig. 6a); una seconda possibilità è quella che lo strato successivo sia correlato mediante un piano di simmetria, risultandone una struttura ipotetica (fig. 6b), la cui simmetria e le cui costanti di cella saranno riportate in una successiva tabella. Similmente lo strato epistilbitico può essere correlato al successivo da un piano di simmetria, ciò che si realizza nella epistilbite (fig. 7a), o da un asse binario: ne risulta la struttura ipotetica rappresentata in fig. 7b. Le strutture di fig. 6a e 7b sono, nella terminologia della Dornberger-Schiff, le due strutture a massimo grado di ordine di una stessa famiglia di strutture OD. Un'altra famiglia di strutture OD ha come strutture a massimo grado di ordine quelle di fig. 6b e 7a.

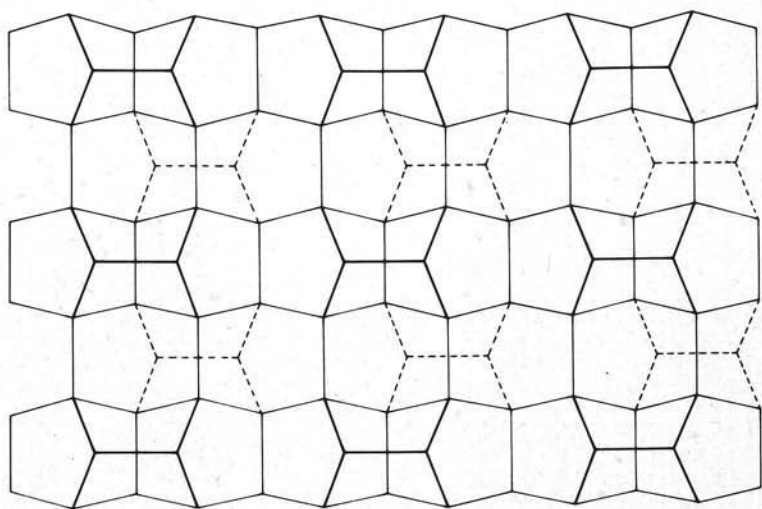
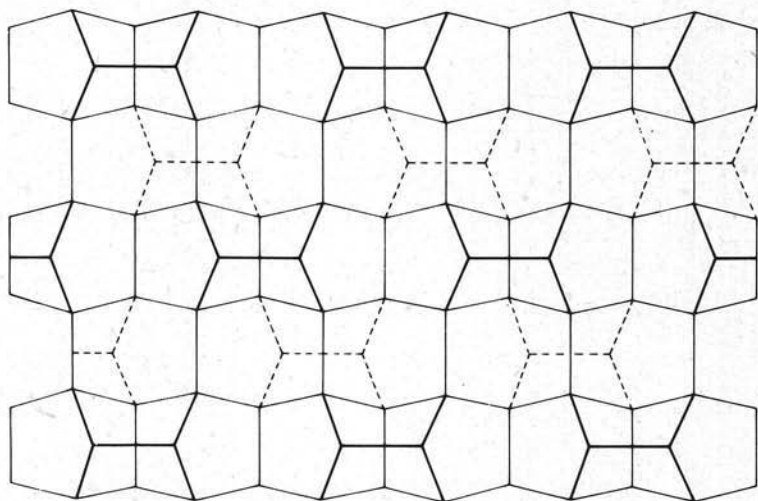
**Strato Dachlardite****Strato Epistilbite**

Fig. 5. — Strati strutturali di dachlardite ed epistilbite.

Nella fig. 8 è riportato in alto lo strato mordenitico: a differenza degli strati visti in precedenza, nello stesso filare si susseguono «maniglie» attaccate da ambo le parti dell'intelaiatura ad anelli esagonali. Anche in questo caso coppie di filari possono succedersi secondo due schemi geometrici, il primo dà luogo allo strato

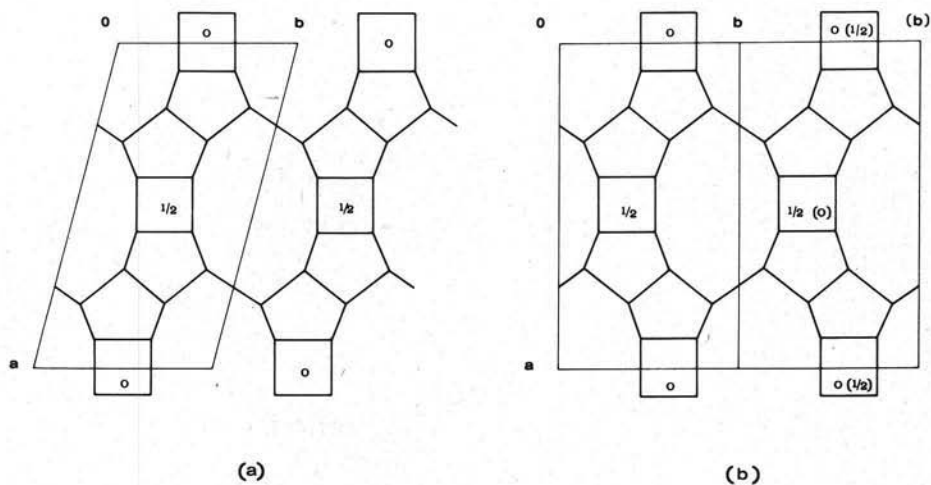


Fig. 6. — I numeri indicano le altezze degli anelli a molteplicità quattro in termini del periodo di ripetizione $c = 7,5 \text{ \AA}$. A sinistra è rappresentata la struttura della dachiardite. A destra è rappresentata la struttura ipotetica costruita operando sullo strato dachiarditico con un piano di riflessione; i valori tra parentesi si riferiscono ad un'altra struttura, di cui si parla più oltre nel testo, ottenibile dalla precedente per traslazione di $c/2$ degli strati che si succedono lungo b .

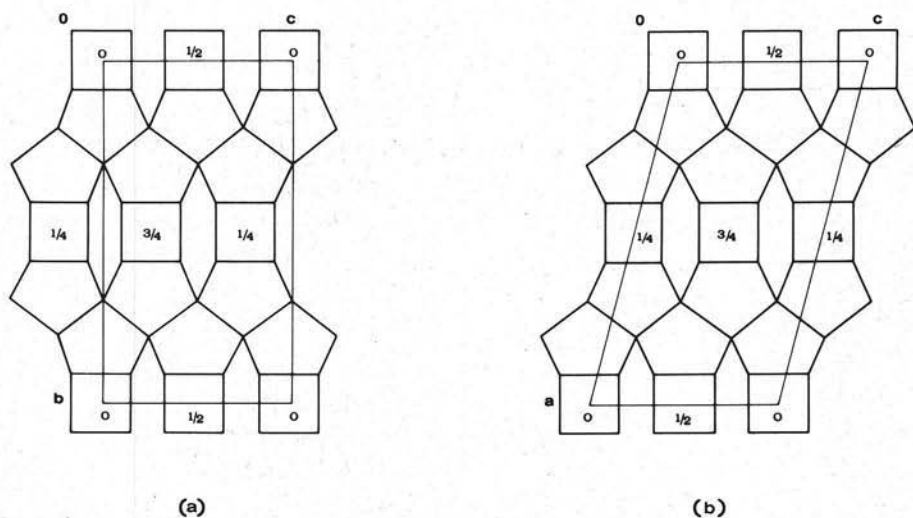


Fig. 7. — I numeri indicano le quote degli anelli a molteplicità quattro, in termini del periodo di ripetizione nella direzione normale al piano del disegno, pari a $15 \text{ \AA}$. A sinistra è rappresentata la struttura della epistilbite, a destra la struttura ipotetica, con gruppo spaziale $A 2/a$, riportata in tab. 4.

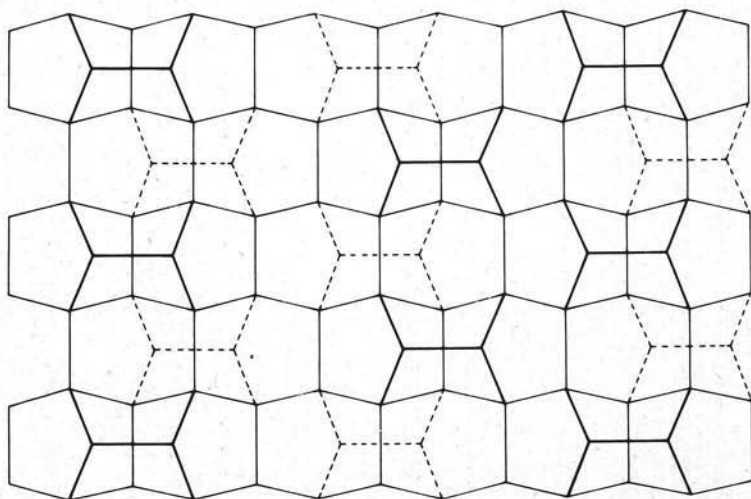
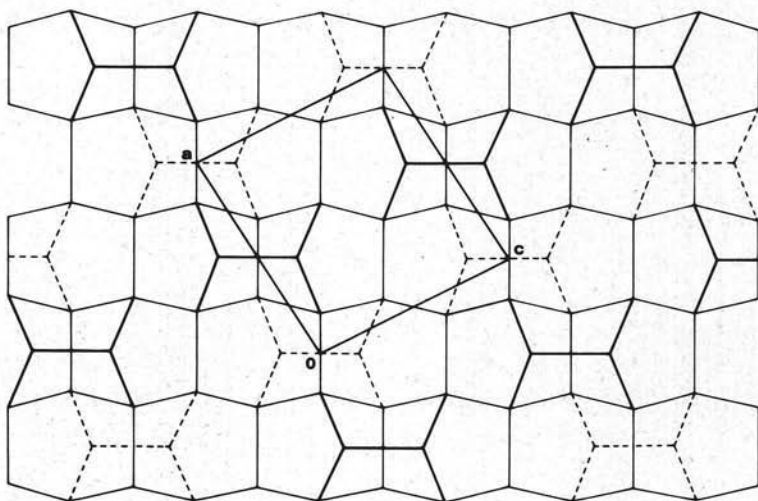
**Strato Mordenite****Strato n.4**

Fig. 8. — Strato mordenitico e strato N. 4.

mordenitico, il secondo dà luogo allo strato N. 4 non ancora riscontrato in alcun composto. A differenza della coppia di strati visti precedentemente, gli strati successivi possono essere correlati a quelli della figura solo mediante piani di riflessione: la *mordenite* e l'ipotetica struttura costruita sullo strato N. 4 sono le due

strutture a massimo grado di ordine di una stessa famiglia di strutture OD.

La tab. 4 riporta le costanti di cella e i gruppi spaziali per le diverse possibili strutture ricavate sulla base degli strati strutturali descritti.

Dall'esame della fig. 8 risulta chiaramente la presenza delle colonne mordenitiche nello strato mordenite e la loro assenza, per una diversa disposizione delle «maniglie», nello strato N. 4. Nella fig. 9 è rappresentato in alto lo strato dachiardite con evidenziate tre colonne mordenitiche; tali colonne si collegano lungo la direzione orizzontale mediante anelli a molteplicità cinque, aggiuntivi rispetto a

TABELLA 4

Costanti di cella e gruppi spaziali per le diverse strutture ricavate sulla base dei quattro strati strutturali possibili nel gruppo della mordenite
Operatore che ripete lo strato

Tipo di strato	m	2
1	Cmcm Mordenite a = 18.13 Å b = 20.49 c = 7.52	N.P.
2	Pmm a = 18.1 b = 10.25 c = 7.52	B2/m Dachiardite a = 18.73 Å b = 10.30 c = 7.54 γ = 107.9°
3	C2/m Epistilbite a = 9.08 b = 17.74 c = 10.25 β = 124.5°	A2/a a = 18.7 b = 10.3 c = 15.04 β = 108°
4	C2/m a = 9.10 b = 18.1 c = 8.56 β = 98°	N.P.

quelli caratteristici delle colonne stesse. Un altro modo di collegare le colonne mordenitiche presenti in tale strato strutturale è rappresentato nella stessa fig. 9 in basso: la colonna centrale è scorsa di metà del periodo di ripetizione lungo le colonne ed il collegamento si ha ora mediante anelli a molteplicità quattro e sei. Poichè gli strati dachiarditici possono venire così modificati e poichè abbiamo visto che due strutture si possono costruire sullo strato dachiarditico, abbiamo quattro possibilità. Due sono rappresentate in fig. 6b: la prima è la già descritta struttura ipotetica basata sullo strato dachiarditico con strati successivi correlati da piani di riflessione; la seconda (ad essa si riferiscono i valori in parentesi) è ottenuta dalla precedente per traslazione di $c/2$ degli strati che si succedono lungo b , traslazione che, come abbiamo visto, risulta da un diverso collegamento delle colonne mordenitiche. La fig. 10 mostra le due altre strutture: quella della dachiardite e quella della dachiardite modificata. Quest'ultima coppia di strutture presenta un certo interesse. Infatti ALBERTI (1975) ha trovato all'Alpe di Siusi una zeolite il cui

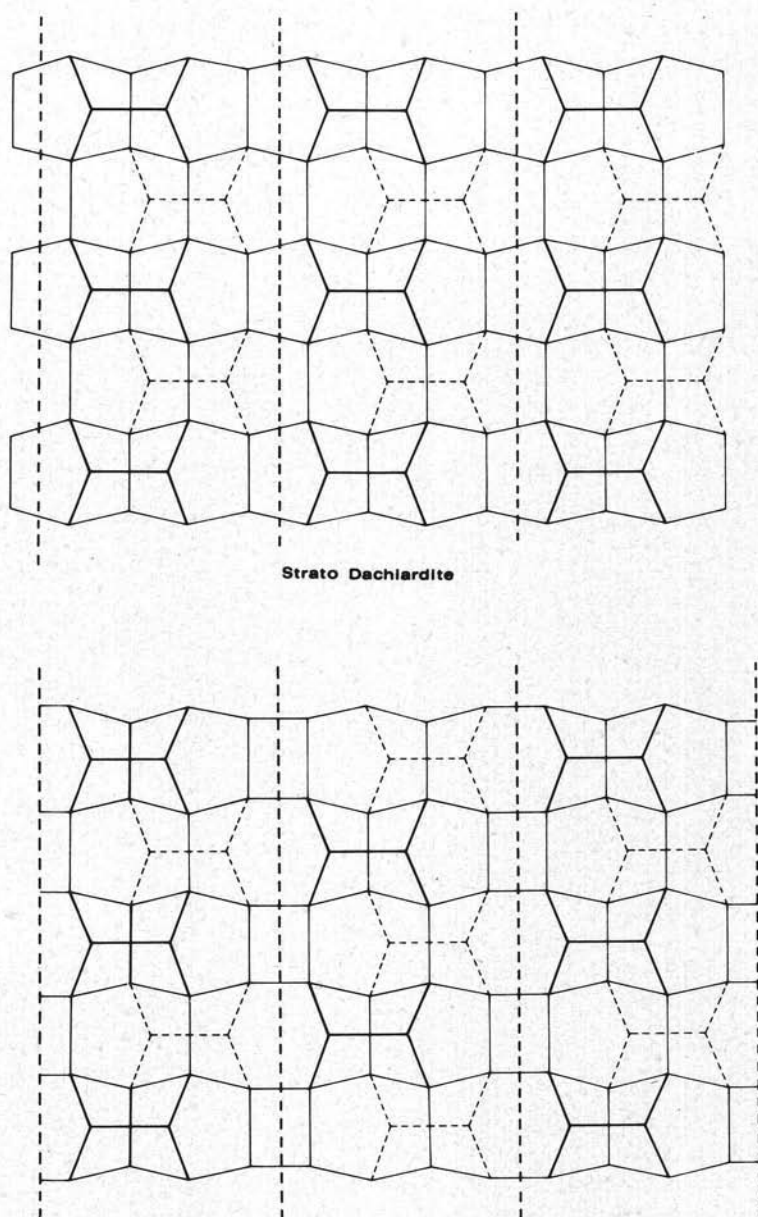


Fig. 9. — Strato della dachardite normale (in alto) e « modificato » (in basso), con diverso collegamento delle colonne mordenitiche.

spettro di polvere corrisponde a quello della dachardite; lo spettro di cristallo singolo presenta aspetti singolari: per es. lo spettro di cristallo rotante, con rotazione attorno a c , mostra macchie nette corrispondenti a quelle della dachardite per gli strati a l pari e macchie diffuse per gli strati a l dispari; questi effetti,

assieme alle osservazioni fatte sui varî spettri Weissenberg, indicano che la struttura di tale minerale è costituita da una successione disordinata di strati del tipo ora descritto, in due possibili posizioni ad altezza 0 ovvero $c/2$.

La fig. 11 *a* mostra le due strutture corrispondenti alla mordenite e alla mordenite modificata (valori in parentesi), mentre la fig. 11 *b* mostra un ulteriore modo di collegare le colonne mordenitiche e le due corrispondenti strutture. La tab. 5 riporta le costanti di cella ed i gruppi spaziali per le strutture ottenibili sulla base dei diversi possibili collegamenti di colonne mordenitiche. In tale tabella sono

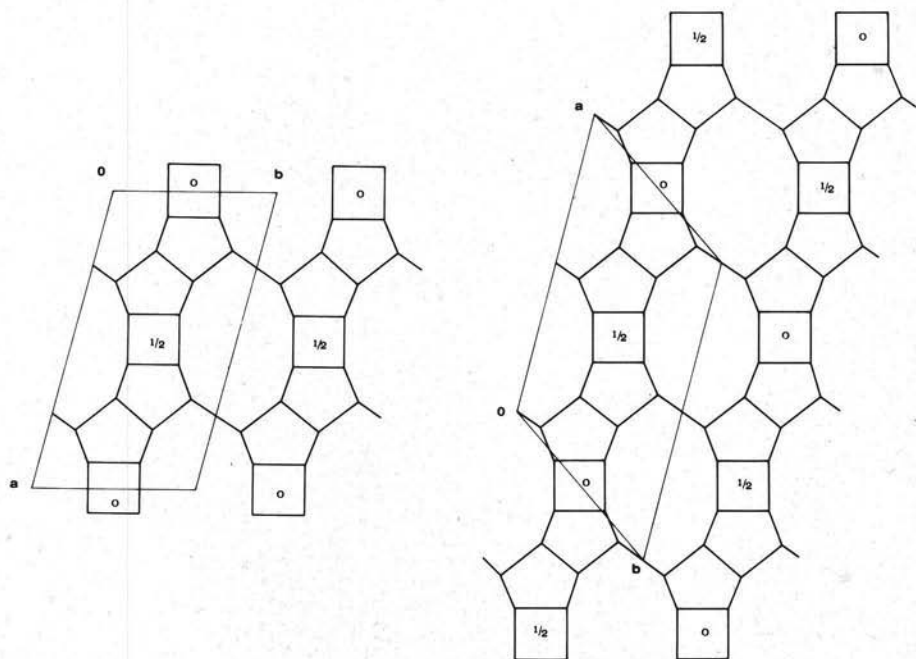


Fig. 10. — Struttura della dachiardite (a sinistra) e della dachiardite modificata (a destra).

contrassegnate da un asterisco le strutture già riportate nella tab. 4. Le strutture da 1 a 6 sono già state descritte da KERR (1963).

Sono inquadrabili nel gruppo della mordenite anche *ferrierite* e *bikitaite*. Le relazioni tra queste strutture e le precedenti sono descritte dalla fig. 12, nella quale viene confrontato lo strato strutturale, già descritto, della dachiardite con quelli di ferrierite e bikitaite. Le tre strutture hanno una intelaiatura ad anelli esagonali sulla quale si impostano gli « agganci », diversi nei tre casi. La struttura della bikitaite è ricostruibile sulla base dello strato raffigurato, tenendo conto che la catena orizzontale disegnata a tratto marcato è identica per traslazione a quella disegnata a tratto interrotto. Per quanto riguarda la ferrierite, lo strato successivo è correlato a quello rappresentato in figura da un piano di simmetria.

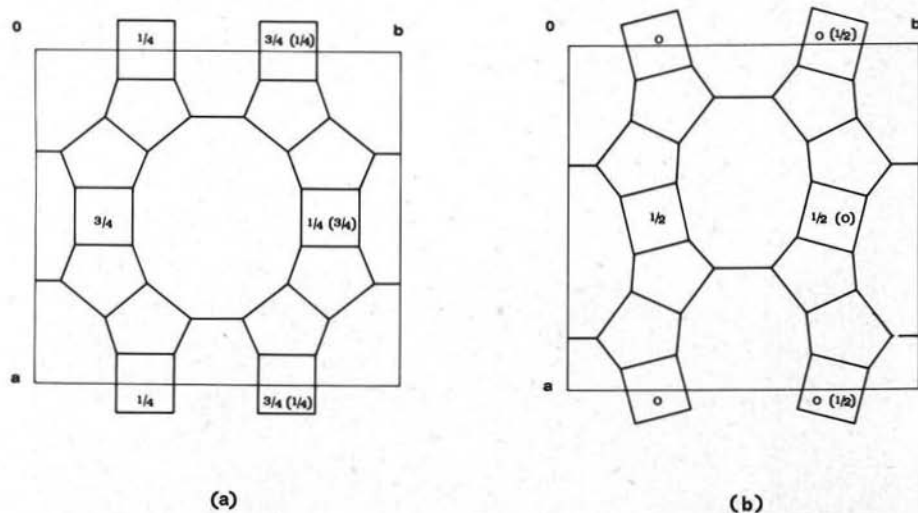


Fig. 11. — A sinistra: struttura della mordenite e della mordenite modificata (i valori in parentesi si riferiscono a quest'ultima). A destra: un ulteriore modo di collegare le colonne mordenitiche e le due corrispondenti strutture, normale e « modificata » (i valori in parentesi si riferiscono a quest'ultima).

TABELLA 5

Costanti di cella e gruppi spaziali per le diverse strutture basate sui possibili collegamenti di colonne mordenitiche

1*	Cmcm	a = 18.13	b = 20.49	c = 7.52 Å	°	Mordenite
2	Immm	a = 18.13	b = 20.49	c = 7.52 Å	°	
3	Bbcm	a = 18.7	b = 19.6	c = 7.52 Å	°	
4	Bbmm	a = 18.7	b = 19.6	c = 7.52 Å	°	
5*	B2/m	a = 18.73	b = 10.30	c = 7.54 Å	γ = 107.9°	Dachiardite
6	B2/m	a = 18.73	b = 11.7	c = 7.54 Å	γ = 123°	
7*	Pnmn	a = 18.1	b = 10.25	c = 7.52 Å	°	
8	Amnm	a = 18.1	b = 20.5	c = 7.52 Å	°	

* Strutture già riportate nella Tabella 4.

Il motivo strutturale caratteristico dei minerali del gruppo della heulandite è la gabbia a quattro anelli pentagonali e due tetragonali. Nella *heulandite* e nella *stilbite* tali gabbie si connettono, mediante un tetraedro che è a comune tra due gabbie, a dare filari infiniti (fig. 13). Tali filari sono perfettamente allineati nella *stilbite*, sì che ogni gabbia di un filare si connette da ambo le parti con una sola gabbia di filari adiacenti. Nella *heulandite* filari successivi sono slittati l'uno relativamente all'altro, sì che ogni gabbia si connette da ambo le parti a due gabbie dei

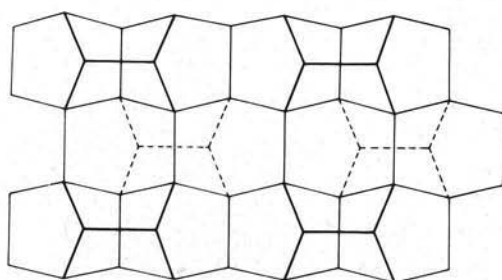
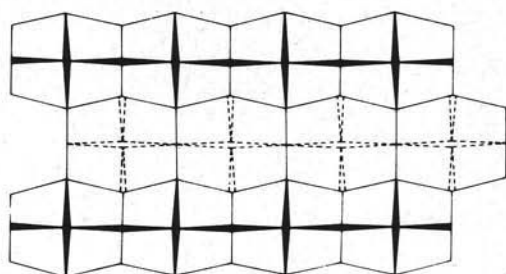
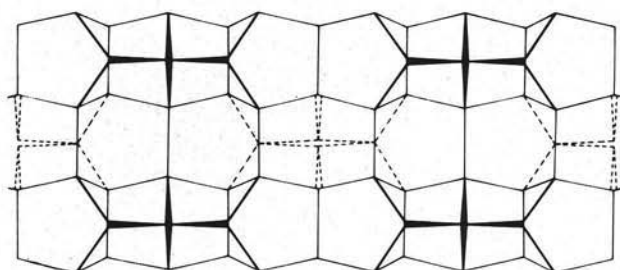
**Dachiardite****Bikitaite****Ferrierite**

Fig. 12. — Strati strutturali di dachiardite, bikitaite e ferrierite.

filari adiacenti. Si formano in entrambi i casi degli strati di gabbie: strati successivi sono correlati da piani di simmetria. Nella *brewsterite* le gabbie si connettono tramite spigoli a dare catene che si uniscono poi in strati: anche nella *brewsterite* strati successivi sono correlati da piani di simmetria. Anche le *scapoliti*, di cui si è

già parlato, possono essere classificate in questo gruppo, essendo caratterizzate dalle gabbie tipiche di questo raggruppamento di minerali: le colonne delle scapoliti sono costruite da tali gabbie che si succedono condividendo gli anelli a molteplicità quattro, in modo che gabbie successive sono ruotate di novanta gradi l'una rispetto all'altra.

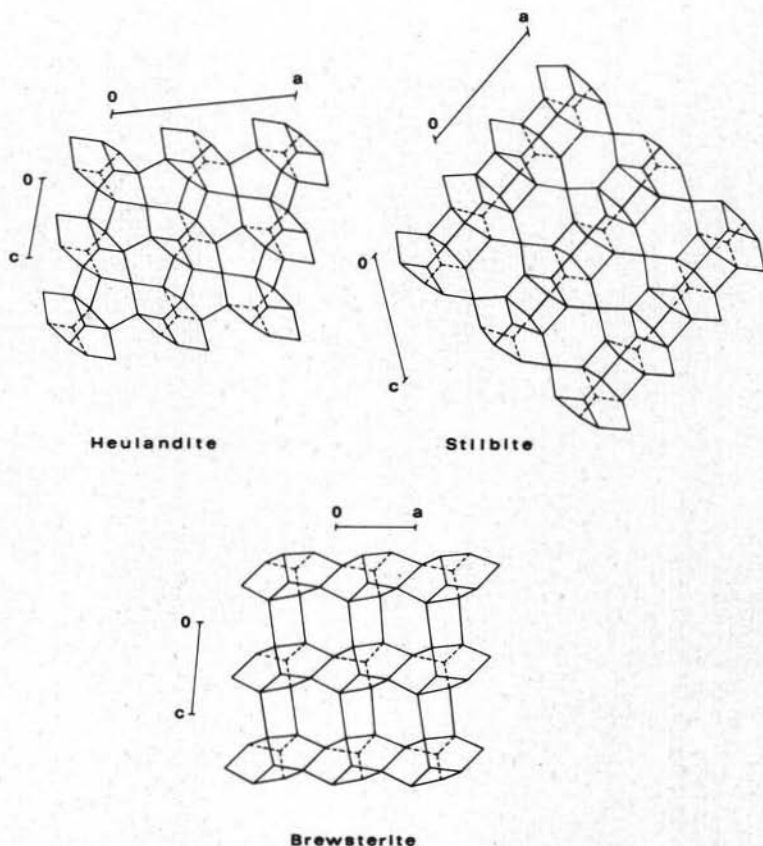


Fig. 13. — Strati strutturali di heulandite, stilbite e brewsterite.

Unità strutturali basate su anelli a molteplicità sei

La gabbia caratteristica della *laumontite* è simile a quella dei minerali del gruppo della heulandite, con la sostituzione degli anelli a cinque termini con anelli a sei termini. Nell'impalcatura tridimensionale, descritta nella fig. 14, ciascuna gabbia è connessa ad altre sei con formazione di altrettanti anelli a molteplicità quattro.

Con la laumontite siamo giunti al raggruppamento di tectosilicati caratterizzati dagli anelli a molteplicità sei. Di tale raggruppamento fa parte la *nefelina*; il suo

tipo strutturale è lo stesso della tridimite: tetraedri (Si, Al) O_4 formano strati ad anelli esagonali con i vertici liberi rivolti alternativamente da ambo le parti dello strato, con uno pseudo-piano di simmetria tra uno strato e l'altro. Una serie di minerali ha struttura tipo nefelina, diversificandosi per l'ordinamento dei cationi tetraedrici, il tipo e le posizioni dei cationi al di fuori dell'impalcatura, le distorsioni della struttura. Oltre alla nefelina stessa $KNa_3(AlSiO_4)_4$, gruppo spaziale $P6_3$, $a = 10,00$, $c = 8,38$ Å, ricordiamo la *kalsilite* $KAlSiO_4$, gruppo spaziale $P6_3$, $a = 5,18$, $c = 8,69$ Å, la *trikalsilite* $(K,Na)AlSiO_4$, gruppo spaziale $P6_3$, $a = 15,4$, $c = 8,6$ Å. Appartengono allo stesso tipo strutturale, pur con diversi cationi tetraedrici, la *trimerite* $CaMn_2(BeSiO_4)_3$ e la *berillonite* $NaBePO_4$.

Nel *berillo*, $Al_2Be_3Si_6O_{18}$, gruppo spaziale $P6/mcc$, anelli a simmetria $6/mmm$ sono connessi tramite tetraedri BeO_4 a dare impalcature tridimensionali. Allo stesso tipo strutturale appartiene la *cordierite* $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$: l'abbassamento della simmetria da esagonale a rombica dipende dal diverso ordinamento dei cationi in coordinazione tetraedrica. La struttura dei minerali del gruppo dell'*osumilite* è simile a quella del berillo: si hanno dei doppi anelli esagonali invece degli anelli semplici. Nei vari minerali del gruppo i tetraedri del doppio anello esagonale sono occupati quasi completamente da Si^{+4} con piccola vicarianza di Al^{+3} , maggiore nell'*armenite*. Per quanto riguarda il catione tetraedrico che connette gli anelli esso è Al^{+3} in *armenite* e *osumilite*, Be^{+2} nella *mlarite*, Fe^{+2} nella *merrihucite*, Mg^{+2} nella *roedderite* e Li^+ nella *sogdianite*.

Esiste poi un gruppo assai vasto di minerali in cui anelli esagonali o doppi anelli esagonali, quali quelli presenti rispettivamente nel berillo e nell'*osumilite*, sono direttamente connessi (non per il tramite di ulteriori tetraedri) a dare impalcature tridimensionali. Esaminiamo dapprima il caso degli anelli singoli e consideriamo lo schema secondo cui tali anelli si collegano: ciascun anello è direttamente connesso a sei altri anelli, tre nello strato inferiore e tre in quello superiore. Lo strato successivo di anelli può occupare, relativamente a quello di partenza, due posizioni che, designando con A quella occupata dallo strato di partenza, sono designate B e C. Ammettendo la perfetta simmetria esagonale degli anelli, siamo in un caso completamente analogo a quello dell'impacchettamento compatto di sfere e potremo quindi usare la corrispondente teoria ed un identico simbolismo per individuare le varie possibili strutture. Dato n , numero di strati nell'unità di traslazione lungo la normale agli strati, la teoria dà tutte le strutture possibili. Useremo, per designare il tipo di struttura, il simbolismo che utilizza le lettere a, b, c: a differenza della notazione usata per l'impacchettamento compatto di sfere useremo le lettere minuscole, riservando le maiuscole al caso degli anelli doppi.

La struttura corrispondente alla successione ab... si realizza nella *cancrinite*. La successione abc... si realizza nella *sodalite*. Non esiste alcun minerale corrispondente alla struttura a quattro strati caratterizzata dalla successione abac..., ma solo una zeolite sintetica denominata *Losod*, preparata e studiata da SIEBER e MEIER (1974). Dello stesso gruppo fanno parte l'*afghanite* a otto strati e due altri minerali

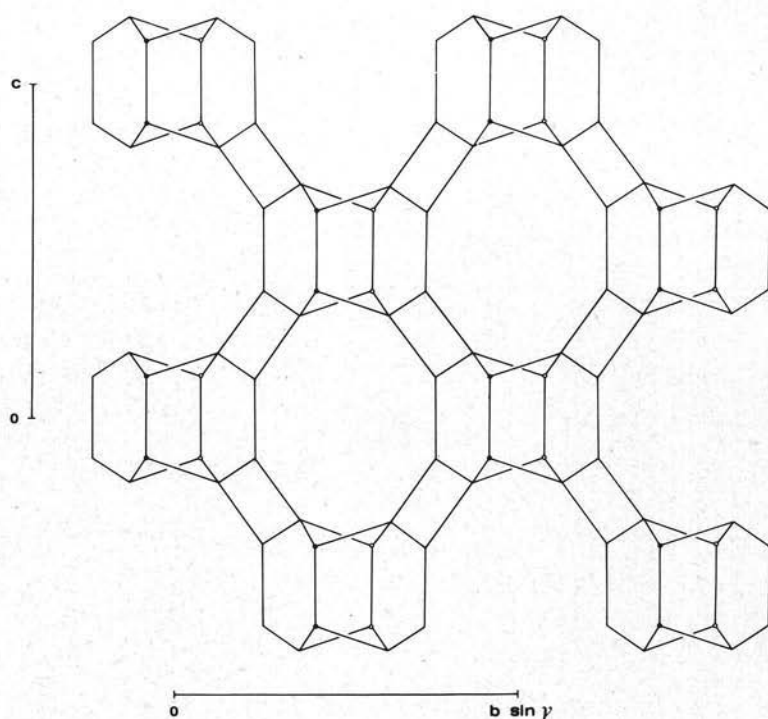


Fig. 14. — Strato strutturale della laumontite. Gli atomi tetraedrici indicati con cerchietti neri nel disegno si connettono con quelli indicati con cerchietti bianchi dello strato superiore, con formazione di anelli a molteplicità quattro.

TABELLA 6

Strutture basate su anelli esagonali di tetraedri

	n	Tipo strutturale	Gruppo spaziale	a	c	Esempi
Anelli singoli	2	ab	$P6_3$	12.72 Å	5.19 Å	Cancrinite
	3	abc	$P43m$	8.87		Sodalite
	4	abac	$P6_3/mmc$	12.91	10.54	Losod
	6	ababac	$P6m2$	12.85	16.10	Nuovo minerale I
	8	ababacac	$P6_3mc$	12.77	21.35	Afghanite
	10	abababcba ¹⁾	$P3m1$	12.88	26.76	Nuovo minerale II
Anelli doppi	2	AB	$P6_3/mmc$	13.75	10.05	Gmelinite
	3	ABC	$R3m$	13.78	15.06	Chabazite
Anelli doppi e singoli	2	Ab	$P6m2$	13.29	7.58	Offretite
	4	AbAc	$P6_3/mmc$	13.26	15.12	Erionite
		aBaC	$P6_3/mmc$	13.26	15.12	----
	6	AbCaBc	$R3m$	13.34	23.01	Levyna

1) La struttura non è ancora nota; la successione indicata appare la più probabile.

recentemente trovati nei proietti vulcanici di Pitigliano, denominati « nuovo minerale I e II », a sei e dieci strati rispettivamente. È opportuno far notare che anche l'afghanite è stata ritrovata tra i minerali di Pitigliano. Le strutture del « nuovo minerale I » e dell'afghanite sono state determinate e risultano caratterizzate dalle successioni ababac... e ababacac... rispettivamente. Non è stata ancora determinata la struttura del « nuovo minerale II » a dieci strati: sono possibili sedici strutture delle quali sette corrispondono alle simmetrie $P\bar{3}m1$ o $P3m1$ trovate per tale minerale.

Occorre osservare che la simmetria che la teoria assegna ad ogni possibile successione di strati strutturali è quella massima, che si realizza se gli anelli hanno simmetria esagonale. Tale simmetria è spesso abbassata a causa dell'ordinamento dei cationi tetraedrici e/o della distorsione degli anelli stessi.

TABELLA 7

Dati strutturali sulle fasi con struttura tipo cancrinite

Formula	Nome	Gruppo spaziale	Costanti (Å)	
$(Na,Ca)_7-8 [AlSiO_4]_6 (CO_3, SO_4, Cl)_{1,5-2} \cdot 1-5H_2O$	Cancrinite	$P 6_3$	$a=12,60$	$c=5,13$
$(Na,Ca,K)_{6-7} [AlSiO_4]_6 (SO_4, CO_3, Cl)_{1-1,5} \cdot 1-5H_2O$	Vishnevitte		$a=12,68$	$c=5,18$
$(Na,Ca,K)_{7,5} [AlSiO_4]_6 (Cl, SO_4, CO_3)_3$	Davyna	$P 6_3/m$	$a=12,70$	$c=5,33$
		o $P 6_3$		
$(Na,Ca,K)_{7,5} [AlSiO_4]_6 (Cl, SO_4)_{2,5}$	Microsommitte	$P 6_3-22$	$a=22,08$	$c=5,33$

Quanto ora detto per gli anelli singoli è riassunto nella tab. 6, che riporta anche le successioni di anelli doppi e di anelli doppi e singoli che caratterizzano le strutture delle zeoliti *gmelinite*, *chabazite*, *offretite*, *erionite* e *levyna*.

Nelle tabelle 7 e 8 sono riportati i dati strutturali di fasi naturali o sintetiche che hanno la struttura della cancrinite o della sodalite ma differiscono da esse per il tipo di cationi e anioni fuori dell'impalcatura o per la natura degli stessi ioni in coordinazione tetraedrica.

In alcune delle strutture elencate in tab. 6 (cancrinite, *gmelinite*, *offretite*) ricorrono catene infinite di anelli a molteplicità quattro: tali catene sono ripetute dall'asse ternario a dare gli anelli di cui si è precedentemente parlato. Due di tali catene sono rappresentate in fig. 15: secondo la notazione di BARRER e VILLIGER (1969a) N indica un catione in coordinazione tetraedrica vicino all'asse ternario e F uno lontano. NF designa la catena della cancrinite, NNFF quella della *gmelinite* e FFN o NNF quella della *offretite*.

TABELLA 8

Dati strutturali sulle fasi con struttura tipo sodalite

Formula	Nome	Gruppo Spaziale	Costanti (Å)
Fasi Naturali:			
$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$	Sodalite	$P \bar{4}3m$	$a = 8,88$
$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{SO}_4$	Noseana	$P \bar{4}3m$	$a = 9,07$
$\text{Na}_{5-8}\text{Ca}_{0-2}\text{K}_{0-1}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)_{1-2}$	Haüyna	$P \bar{4}3n$	$a = 9,12$
$(\text{Na}, \text{Ca})_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$	Lapislazzuli	$P \bar{4}3n$	$a = 9,08$
$\text{Na}_8[\text{BeAlSi}_4\text{O}_{12}]_2\text{Cl}_2$	Tugtupite	$I \bar{4}$	$a = 8,58$. $c = 8$
$\text{Fe}_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$	Danalite	$P \bar{4}3n$	$a = 8,20$
$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$	Helvina	$P \bar{4}3n$	$a = 8,40$
$\text{Zn}_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$	Genthelvina	$P \bar{4}3n$	$a = 8,12$
Fasi sintetiche:			
$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2$	Sodalite basica		$a = 8,95$
$\text{Li}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2$			$a = 8,72$
$\text{Ag}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2$			$a = 8,99$
$(\text{K}, \text{Na})_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2$			$a = 9,15$

In questi tre minerali su ciascuna catena di anelli a molteplicità quattro operano due assi ternari, secondo lo schema di fig. 16 in alto. Secondo l'altro schema, rappresentato in fig. 16 in basso, ciascuna catena « appartiene » ad un solo asse ternario: le strutture che ne risultano hanno anch'esse cella esagonale ma con un parametro $a \approx 18,5$ Å, invece del parametro $a \approx 13$ Å delle strutture precedentemente descritte. La struttura costruita secondo tale schema sulla base di una catena tipo NNF si realizza nella *zeolite L* (BARRER e VILLIGER, 1969 *a*). Utilizzando invece la catena FFN si ottiene l'impalcatura attribuita da BARRER e VILLIGER (1969 *b*) alla *zeolite Ω*.

Una nuova zeolite, la *mazzite*, è stata recentemente trovata dai mineralisti dell'Università di Modena (GALLI et al., 1974): il suo spettro di polvere corrisponde a quello della *zeolite Ω*, ma la sua struttura (GALLI, 1974) non coincide con quella attribuita da BARRER e VILLIGER alla *zeolite Ω*, anche se è ad essa assai simile. Il confronto tra le due strutture è effettuato in fig. 17: identiche in entrambe le strutture sono le colonne di gabbie che si sviluppano lungo l'asse *c*; tali colonne sono correlate da un piano di simmetria, con formazione di anelli a quattro e sei

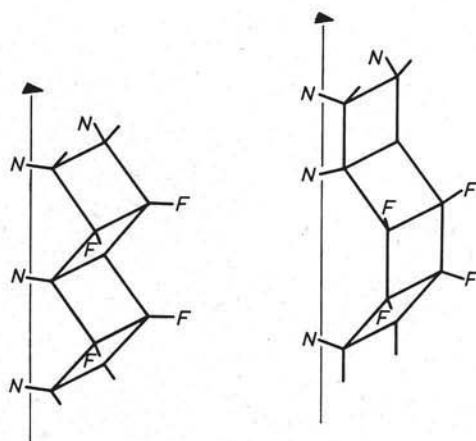


Fig. 15. — Due esempi di catena NF: a sinistra una catena tipo NF a destra una catena tipo NNFF.

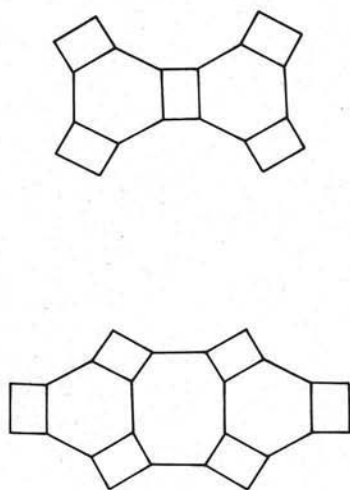


Fig. 16. — Proiezione dei due possibili schemi di connessione delle catene NF: in alto catene « condivise » da due operatori, in basso catene « non condivise ».

termini tra le colonne, nella ipotetica struttura per la zeolite Ω (fig. 17 *a*); le colonne sono invece correlate da uno slittopiano c , con formazione di soli anelli a cinque termini, nella struttura della mazzite, rappresentata a destra in fig. 17. La tabella 9 riprende la tabella 4 presentata da BARRER e VILLIGER (1969 *a*) e la amplia introducendo l'ultima colonna, resa necessaria per introdurre il modo di connessione ritrovato nelle mazzite.

Ho introdotto tra le strutture possibili in quest'ultima colonna solo quelle in cui l'operatore c dava luogo ad anelli non deformati e privi di tensione: in cia-

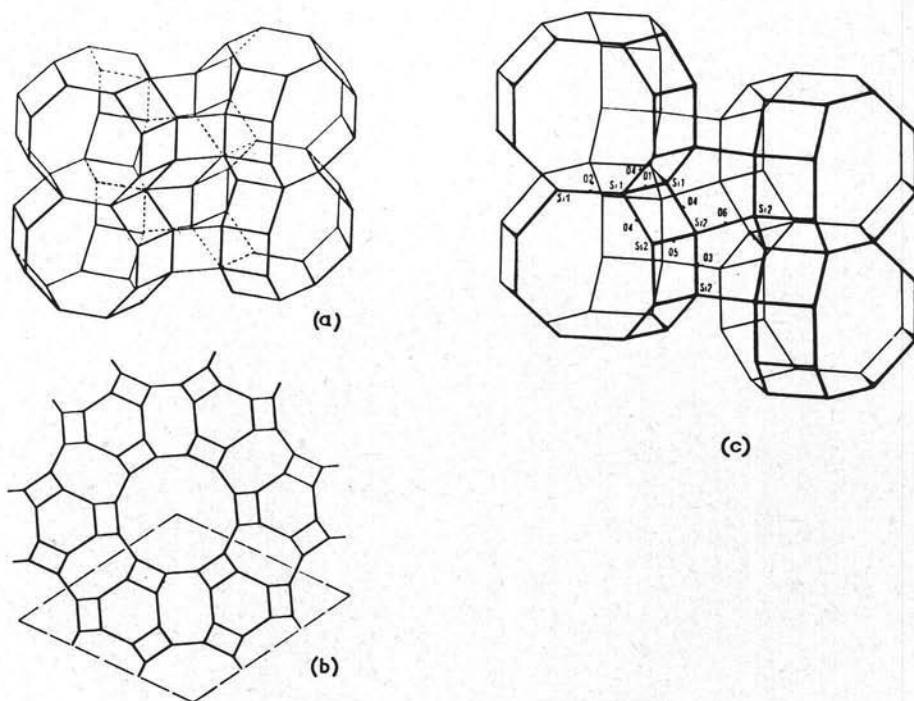


Fig. 17. — Confronto tra la struttura proposta da Barrer e Villiger per la zeolite Ω (a) e la struttura della mazzite (c); (b) rappresenta la proiezione lungo c , identica per le due strutture.

TABELLA 9

Strutture basate su catene NF di anelli a quattro tetraedri

n	Tipo di catena	Catena condivisa			Catena non condivisa	
					m	c
2	NF	}	cancrinite	sconosciuta	zeolite L	----
3a	NNF					----
b	FFN	}	offretite	sconosciuta	mazzite, zeolite Ω	sconosciuta
4	NNFF					
5a	NFFNF	}	gmelinite	sconosciuta	sconosciuta	----
b	FNNFN					
			sconosciuta	sconosciuta	sconosciuta	sconosciuta

scuna delle tre strutture possibili elencate la connessione tra le colonne di gabbie è assicurata da anelli di un solo tipo, a molteplicità sei per catene NNFF e a molteplicità sette per catene FNNFN.

Strutture basate su connessioni tridimensionali di poliedri archimedei

Una analisi sistematica dei modi in cui poliedri archimedei possono connettersi a dare modelli per impalcature tridimensionali di ioni a coordinazione tetraedrica, è stata svolta da MOORE e SMITH (1964). Essi hanno mostrato come tra i poliedri archimedei solo l'ottaedro troncato ed il cubo-ottaedro troncato, direttamente connessi, o connessi tramite prismi quadrati, esagonali, ottagonali, possono fornire modelli va-

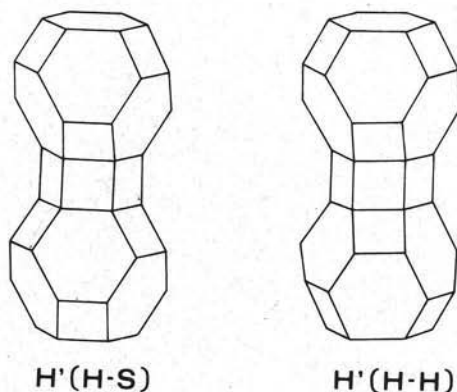


Fig. 18. — I due possibili modi di connettersi di due ottaedri troncati mediante un prisma esagonale.

lidi. Gli autori introducono anche un utile simbolismo per descrivere le connessioni tra poliedri. S, H e O indicano rispettivamente anelli quadrati, esagonali, ottagonali, mentre S', H' ed O' indicano i corrispondenti prismi. Le connessioni vengono descritte indicando il tipo di contatto ed i tipi di anello che si affacciano da parti opposte del contatto. Ad es. H' (H-S) indica che i due poliedri sono collegati tramite un prisma esagonale e che facce esagonali e quadrate si fronteggiano da parti opposte del contatto.

La tab. 10 riassume i risultati dell'analisi di Moore e Smith e fornisce i dati strutturali per cinque zeoliti naturali o di sintesi. Un punto merita un chiarimento: la connessione di ottaedri troncati descritta dal simbolo H' (H-S) (struttura della faujasite) presenta gli ottaedri troncati disposti in una struttura a blenda. Nella varietà strutturale H' (H-S) + (H-H) gli ottaedri troncati in ogni strato sono connessi secondo la modalità (H-S) (fig. 18) mentre la connessione tra ottaedri troncati di strati successivi avviene secondo la modalità (H-H) (fig. 18): gli ottaedri troncati risultano disposti in una struttura tipo wurzite. È ovviamente possibile un succedersi disordinato od ordinato di connessioni tipo H'(H-S) e H'(H-S) + (H-H). Tutte queste considerazioni valgono anche per la coppia di connessioni H(H-S) e H(H-S) + (H-H). Entrambi i casi presentano stretta analogia con l'impacchettamento compatto di sfere ed è quindi utilizzabile quella teoria ed il corri-

TABELLA 10

*Strutture formate da poliedri archimedei*Ottaedri troncati

Tipo di collegamento	Gruppo spaziale	a	c	Esempi
S(H-H)	Pm3m	8.84 Å	-	Sodalite
S'(H-H)	Pm3m	11.9	-	Linde A
H(H-S)	Fd3m	17.5	-	-
H'(H-S)	Fd3m	24.7	-	Faujasite
H(H-S) + (H-H)	P6 ₃ /mmc	12.4	20.5	-
H'(H-S) + (H-H)	P6 ₃ /mmc	17.5	28.5	-

Cuboottaedri troncati

O(S-S)=S'(H-H)= Linde A				
O'(S-S)	Im3m	15.1		Zeolite Rho
H(O-S)=O'(S-S)= Zeolite Rho				
H'(O-S)	Im3m	18.7		ZK-5

Ottaedri troncati e cuboottaedri troncati

H(S-S)= Linde A				
H'(S-S)	Fm3m	31.1		-

spondente simbolismo per descrivere le varie strutture possibili. Secondo questo schema la ipotetica struttura a gruppo spaziale P6₃/mmc, $a = 17,5$, $c = 28,5$ Å, corrisponde alla successione AB..., mentre la faujasite corrisponde alla successione ABC... di strati di ottaedri troncati. KOKOTAILO e CIRIC (1971) hanno preparato e studiato una zeolite sintetica denominata ZSM-3. Dati di diffrazione di raggi X e di diffrazione elettronica mostrano che il composto ha simmetria esagonale con $a = 17,5$, $c = 129$ Å. Kokotailo e Ciric ritengono che tale zeolite abbia una delle possibili strutture a nove strati del tipo ora descritto. La teoria dell'impacchettamento compatto di sfere indica che sono possibili sette strutture a nove strati; tra queste una ha cella romboedrica con ripetizione effettiva dopo tre strati (successione ABCBCACAB...). Lo spettro di polvere della zeolite ZSM-3 è risultato indicizzabile sulla base di tale cella romboedrica: è quindi assai probabile che la successione indicata corrisponda alla struttura di tale zeolite.

BIBLIOGRAFIA

- ALBERTI A. (1975) - *Sodium-rich dachiardite from Alpe di Siusi, Italy*. Contrib. Mineral. Petrol., 49, 63-66.
- ALBERTI A. e GOTTARDI G. (1975) - *Possible structures in fibrous zeolites*. N. Jb. Miner. Mh., 396-411.
- BARRER R. M., BULTITUDE F. W. e KERR I. S. (1959) - *Some properties of, and a structure scheme for, the harmotome zeolites*. J. Chem. Soc., 294, 1521-1528.
- BARRER R. M. e MARSHALL D. J. (1965) - *Synthetic zeolites related to ferrierite and yugawaralite*. Am. Mineral., 50, 484-489.
- BARRER R. M. e VILLIGER H. (1969a) - *The crystal structure of the synthetic zeolite L*. Z. Kristallogr., 128, 352-370.
- BARRER R. M. e VILLIGER H. (1969b) - *Probable structure of zeolite Ω* . Chem. Commun., 659-660.
- DORNBERGER-SCHIFF K. (1956) - *On order-disorder structures (OD-structures)*. Acta Cryst., 9, 593-601.
- DORNBERGER-SCHIFF K. (1964) - *Grundzüge einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten*. Abh. Dtsch. Akad. Wiss., Kl. f. Chem., 3.
- DORNBERGER-SCHIFF K. (1966) - *Lehrgang über OD-Strukturen*. Akademie-Verlag, Berlin.
- GALLI E. (1974) - *Mazzite, a zeolite*. Cryst. Struct. Comm., 3, 339-344.
- GALLI E., PASSAGLIA E., PONGILUPPI D. e RINALDI R. (1974) - *Mazzite, a new mineral, the natural counterpart of the synthetic zeolite Ω* . Contrib. Mineral. Petrol., 45, 99-105.
- GOTTARDI G. e ALBERTI A. (1974) - *Domain structure in garronite: a hypothesis*. Min. Mag., 39, 898-899.
- KERR I. S. (1963) - *Possible structures related to mordenite*. Nature, 197, 1194-1195.
- KOKOTAILO G. T. e CIRIC J. (1971) - *Synthesis and structural features of zeolite ZSM-3*. Adv. Chemistry Ser., 101, 109-121.
- LIEBAU F. (1962) - *Die Systematik der Silikate*. Naturwiss., 49, 481.
- MEIER W. M. e MOECK H. (1973) - *The use of coordination sequences and radial distribution functions for characterizing zeolite frameworks*. Proc. Third Int. Conf. Mol. Sieves, Zürich.
- MOORE P. B. e SMITH J. V. (1964) - *Archimedean polyhedra as the basis of tetrahedrally-coordinated frameworks*. Min. Mag., 33, 1008-1014.
- PAULING L. (1930) - *The structure of some sodium and calcium aluminosilicates*. Proc. Nat. Acad. Sc., 16, 453-459.
- SIEBER W. e MEIER W. M. (1974) - *Formation and properties of Losod, a new sodium zeolite*. Helv. Chim. Acta, 57, 1533-1549.
- SMITH J. V. (1963) - *Structural classification of zeolites*. Mineralogical Society of America, Special Paper, 1, 281-290.
- SMITH J. V. (1968) - *Further discussion of framework structures built from four- and eight-membered rings*. Min. Mag., 36, 640-642.
- SMITH J. V. e RINALDI F. (1962) - *Framework structures formed from parallel four- and eight-membered rings*. Min. Mag., 33, 202-212.
- SOLOV'eva L. P., BORISOV S. V. e BAKAKIN V. V. (1972) - *New skeletal structure in the crystal structure of barium chloroaluminosilicate*. Sov. Phys.-Crystallogr., 16, 1035-1038.
- ZOLTAI T. (1960) - *Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures*. Am. Mineral., 45, 960-973.
- ZOLTAI T. e BUEGER M. J. (1960) - *The relative energies of rings of tetrahedra*. Z. Kristallogr., 114, 1-8.