

Variazione della costante reticolare a_0 con il contenuto di bromo nel cloruro di ammonio naturale (salmiak) di Vulcano (Isole Eolie)

NARA CORADOSSI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, Via G. La Pira 4, 50121 Firenze

FIorenzo MAZZI

Centro di Studio per la Cristallografia strutturale del C.N.R.,
Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, Via A. Bassi 4, 27100 Pavia

RIASSUNTO. — Mediante tecniche di diffrazione X di cristallo singolo e di polveri sono state esaminate soluzioni solide artificiali di $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{Br}$ e cristalli naturali di salmiak contenenti bromo. Le ricerche con cristallo singolo (sugli stessi cristalli sono stati misurati la costante reticolare da misure angolari ed il tenore di bromo attraverso il raffinamento della struttura cristallina) sono servite essenzialmente a stabilire che, contrariamente a quanto affermavano precedenti autori, la costante reticolare del salmiak varia linearmente col contenuto molare di bromo in soluzione solida. Con le tecniche di diffrazione di polveri si è messo in evidenza che, nonostante una disomogeneità di contenuto di bromo nei cristalli di uno stesso campione naturale, è possibile ottenere una costante reticolare media, utilizzabile per calcolare anche per via roentgenografica il tenore medio di bromo nel campione.

Parole chiave: sublimati, salmiak, tenore di bromo, costante reticolare, Vulcano (Isole Eolie).

RELATION BETWEEN THE LATTICE PARAMETER AND THE Br-CONTENT IN SALMIK FROM VULCANO (EOLIE ISLANDS - ITALY)

ABSTRACT. — Artificial $\text{NH}_4(\text{Cl},\text{Br})$ mixed crystals and natural Br-bearing salmiak were examined by X-ray powder and single-crystal diffractometry. The single-crystal determinations (the lattice constant a_0 was calculated from measurements of the Bragg angles, and the Br-fraction from the measurements of the reflexion intensities followed by the refinement of the crystal structure, both determinations being made on the same crystal) established that the lattice constant, contrarily to the results obtained by other Authors, is linearly related to the molar Br-fraction in the crystals.

The determinations by powder diffractometry pointed out that, in spite of the unhomogeneity in Br-content of crystals from the same natural

samples, average lattice parameters, and corresponding fairly accurate average Br-fractions in crystals, can be obtained.

Key words: sublimates, salmiak, Br-content, lattice parameter, Vulcano (Eolie Islands - Italy).

Introduzione

Le informazioni relative alla distribuzione del bromo nel cloruro di ammonio cristallizzato durante l'attività fumarolica sono piuttosto scarse. L'insieme dei dati noti al presente si riferiscono ai vulcani: Etna, Stromboli, Vulcano (Italia); Alu (Dancalia, Etiopia) (CAROBBI e CORADOSSI, 1962; CORADOSSI e MALECI, 1972; BERTOLINI e CORADOSSI, 1980; CORADOSSI et al., 1984); Showashizan, Iwatesan, Miyakejima, Tokatidake (Giappone) (NOGUCHI et al., 1961; MIZUTANI, 1962; YOSHIDA et al., 1965); Hekla, Leirhnjukur, Heimaney, Askja (Islanda) (OSKARSSON, 1981).

Da queste ricerche si ricava che il bromo tende ad arricchirsi nella fase solida a cloruro di ammonio, rispetto alla corrispondente fase gassosa. Questo arricchimento è considerato piuttosto eccezionale ed i fattori che lo determinano non sono stati ancora definiti in modo chiaro e sicuro.

Proprio a quest'ultimo scopo, CORADOSSI et al. (1984) hanno fatto una serie sistematica di determinazioni di bromo in numerosi campioni di cloruro di ammonio raccolti alle fumarole di Vulcano dal 1977 al 1982.

Anche se restano da completare osservazioni e ricerche, sono già disponibili molti valori del contenuto di bromo dai quali è possibile evidenziare: 1) che i tenori di bromo nel salmiak di Vulcano sono compresi tra 2 e 19 % in peso e, corrispondentemente, il rapporto bromuro/cloruro di ammonio è compreso tra 0,025 e 0,30; 2) che esiste un'ampia variazione del contenuto di bromo tra fumarole differenti e tra campioni appartenenti alla stessa fumarola; 3) che esiste una corrispondenza tra contenuto di bromo nella fase gassosa e nella fase solida.

Il ritrovamento alle fumarole di Vulcano di campioni di cloruro di ammonio con tenore elevato di bromo ha suggerito di esaminare la possibile influenza sul valore della costante reticolare a_0 del salmiak (cubico), anche in vista della utilizzazione di metodi roentgenografici in sostituzione di quelli chimici.

In questo contesto si doveva preliminarmente verificare la relazione esistente tra costante reticolare e frazione molare di bromuro ammonico presente nel salmiak: in particolare verificare se si trattava di una relazione lineare come suggerito dalla regola del Vegard. Questa relazione è stata studiata sperimentalmente prima da ANSELMO e SMITH (1959), in particolare per composizioni povere di bromo, e poi da CALLANAN e SMITH (1965), per tutto l'intervallo di composizioni fra cloruro e bromuro di ammonio puri. Questi autori prepararono serie di soluzioni solide per cristallizzazione da soluzioni acquose contenenti i due alogenuri in differenti proporzioni.

La composizione dei cristalli misti fu ottenuta dosando, mediante titolazione potenziometrica, prima la somma dei due alogenuri e poi la quantità di cloruro dopo ossidazione del bromo: il tenore del bromo è stato perciò ricavato per differenza.

La costante reticolare a_0 fu ottenuta da detti autori, sia con misure di angoli di Bragg fatte su fotogrammi X di polveri (*AS fp*), sia con misure fatte con un diffrattometro di polveri (*CS dp*), separatamente a bassi angoli di Bragg (*ba*) e ad alti angoli (37-45°) (*aa*). Nella fig. 1 sono riportati, con le sigle soprascritte, i risultati di tutte queste determinazioni: in ascisse sono le composizioni ricavate per via chimica ed in ordinate

i valori di a_0 . Nella stessa figura sono anche inseriti i risultati delle nostre determinazioni fatte sia su cristalli artificiali mediante diffrattometria di cristallo singolo (*CM ds*), sia sul salmiak di Vulcano, mediante diffrattometria di polveri (*CM dp*) e di cui si parlerà in seguito. È degno di nota che i valori delle costanti retcolari dei termini estremi della soluzione solida risultano sensibilmente diversi a seconda della metodologia impiegata, ossia rispettivamente per il cloruro e per il bromuro di ammonio: 3,875-4,059 Å (*AS fp*), 3,879-4,056 Å (*CS dp ba*), 3,878-4,064 Å (*CS dp aa*), 3,874-4,055 Å (*CM ds*), per cui si dovrebbero tracciare sul diagramma quattro rette di Vegard: per semplificare il disegno ne sono state tracciate solo due (*CS aa*, tratteggiata e *CM ds*, a tratto intero) risultando le altre comprese tra queste.

Anche prescindendo dalla non coincidenza di queste rette, risulta chiaro dal diagramma ciò che affermano anche ANSELMO e SMITH (1959) e CALLANAN e SMITH (1965), ossia che molti punti rappresentativi testimoniano una divergenza dalla linearità nella variazione di a_0 con il tenore di bromo nei cristalli misti: in linea di massima i punti sarebbero a destra della « retta di Vegard » per bassi tenori di bromo e a sinistra per medi ed alti tenori di questo alogeno. Grosso modo sarebbe come dire che, dando più fede all'analisi chimica, l'alogeno a più basso contenuto nella soluzione solida sarebbe sotto-stimato se calcolato in base alla costante a_0 , o, inversamente, dando più fede alla determinazione roentgenografica e considerando valida la retta di Vegard, esso sarebbe sovra-stimato in base ai risultati dell'analisi chimica.

Si può anche osservare che l'entità della divergenza dalla linearità riscontrata dai precedenti autori non è la stessa, non solo paragonando i dati dei due lavori, ma anche i dati ottenuti sugli stessi campioni con misure a basso od alto angolo di Bragg: per questi ultimi la divergenza dalla linearità è meno sensibile, il che farebbe pensare alla possibilità di errori sistematici nelle misure.

Data l'ambiguità di questi risultati, si è ritenuto con la prima serie di misure sperimentali sotto riportate, di verificare la linearità della relazione tra costante reticolare e frazione di bromo nei cristalli misti.

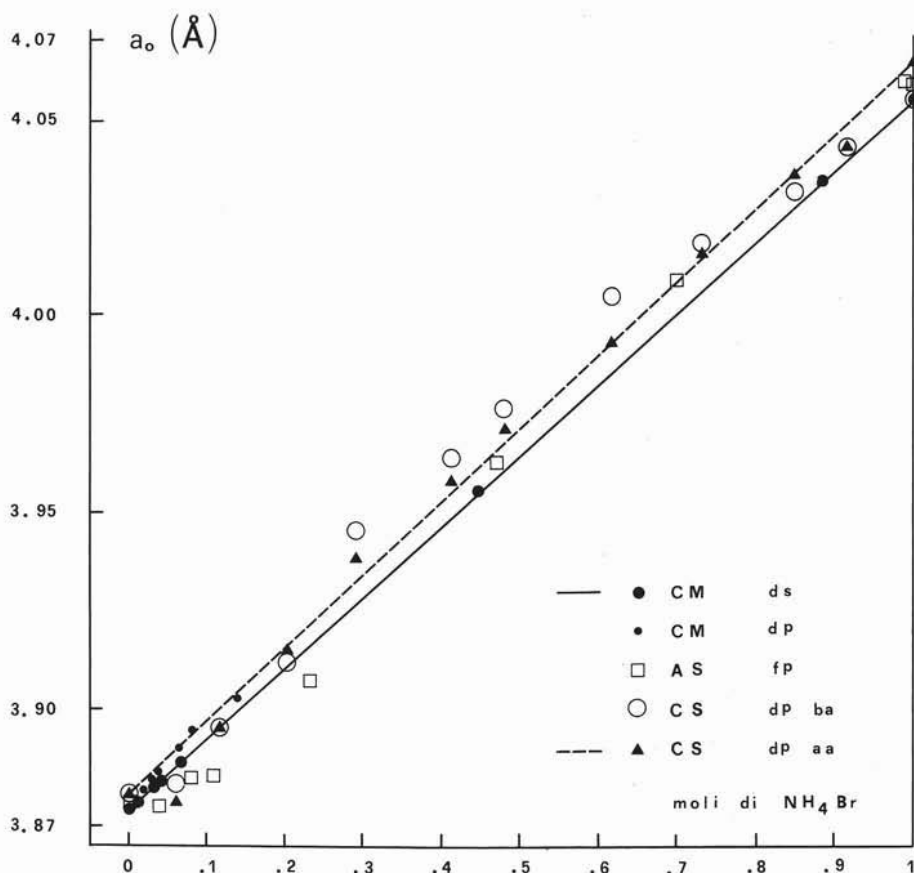


Fig. 1. — Variazione della costante reticolare con il tenore di bromo in cristalli misti di $\text{NH}_4(\text{Cl},\text{Br})$ artificiali e naturali - dai dati di ANSELMO e SMITH (AS), CALLANAN e SMITH (CS), CORADOSI e MAZZI (CM). — Relation between lattice parameter and Br-content in artificial and natural mixed crystals of $\text{NH}_4(\text{Cl},\text{Br})$.

Un altro problema che si è dovuto considerare riguardava l'influenza sulle determinazioni roentgenografiche di polveri della « disomogeneità » dei campioni naturali, ossia della presenza in uno stesso campione di cristalli misti di composizione anche sensibilmente diversa. La seconda serie di determinazioni sperimentali sui campioni naturali (CM *dp*) concerne anche questo problema.

Parte sperimentale

a) VERIFICA DELLA LINEARITÀ DELLA VARIAZIONE DELLA COSTANTE a_0 AL VARIARE DELLA FRAZIONE MOLARE DI BROMURO DI AMMONIO

Per definire la validità o meno della rela-

zione di Vegard, particolarmente per tenori bassi di bromo, è stato ripetuto l'esame delle soluzioni solide di cloruro e bromuro di ammonio preparate con i rispettivi composti sintetici puri. I cristalli misti di varia composizione, ottenuti per cristallizzazione dopo avere miscelato in soluzione acquosa i due alogenuri in varie proporzioni (seconda colonna della tab. 1), sono stati esaminati per diffrazione X di cristallo singolo (diffrattometro Philips PW 1100 - radiazione MoK_α). Da ogni serie di cristalli misti preparati è stato prelevato casualmente un cristallo e su di esso sono stati fatti due tipi di determinazioni:

- 1) calcolo della costante reticolare a_0 dalla misura degli angoli di diffrazione;
- 2) determinazione della « occupanza »

TABELLA 1

Risultati dell'esame per diffrazione di raggi X da cristallo singolo di soluzioni solide artificiali di $\text{NH}_4(\text{Cl},\text{Br})$ X-ray single-crystal data of synthetic $\text{NH}_4(\text{Cl},\text{Br})$ crystals

Campione	Br/alogeno in soluzione	A a_0 ($\pm 0,0005$)	B Br/alogeno nei cristalli	C a_0 calc.	D Br/alogeno calc	B - D Br/alog. - Br/alog. calc. assoluto	%
NH_4Cl	0,00	3,8738 Å	0,0003 (3)	3,8738 Å	0	0,0003	-
1	0,05	3,8760	0,0119 (3)	3,8759	0,0121	- 0,0002	2
2	0,10	3,8802	0,0343 (3)	3,8800	0,0351	- 0,0008	2,4
3	0,15	3,8816	0,0437 (3)	3,8817	0,0428	0,0009	2,0
4	0,20	3,8862	0,0669 (4)	3,8859	0,0681	- 0,0012	1,7
5	0,50	3,9550	0,4489 (9)	3,9556	0,4459	0,0030	0,7
6	0,75	4,0349	0,8801 (10)	4,0342	0,8847	- 0,0046	0,5
NH_4Br	1,00	4,0554	0,9999 (10)	4,0558	0,9972	0,0027	0,3

A) valori ricavati dalle misure degli angoli di diffrazione per 60 riflessi; B) valori ricavati dal raffinamento della struttura cristallina (in parentesi gli errori standard riferiti all'ultima cifra); C) valori ricavati dai dati della colonna B con l'equazione $a_0 = 0,1823 \text{ fr. Br} + 3,8738$; D) valori ricavati dai dati della colonna A con l'equazione $\text{fr. Br} = 5,49 a_0 - 21,27$.

del bromo nella posizione strutturale dell'alogeno (frazione in atomi di Br rispetto all'alogeno totale), attraverso il raffinamento della struttura cristallina. Quest'ultima determinazione equivale all'analisi chimica per rilevare il tenore di bromo nella soluzione solida: volutamente si è preferito fare la verifica della regola di Vegard confrontando i risultati di due determinazioni, entrambe roentgenografiche, ma concettualmente diverse, l'una infatti derivante da misure angolari e l'altra da misure di intensità degli effetti di diffrazione; in questa maniera risultava certa l'omogeneità del materiale da cui derivavano i due valori (costante reticolare e tenore di bromo) da paragonarsi.

Per il calcolo di a_0 si è fatto uso della routine LAT del diffrattometro che consente l'accurata misura degli angoli di Bragg sul baricentro di ogni picco di diffrazione: i 60 valori ottenuti esaminando altrettanti riflessi sono stati poi trattati con un metodo di minimi quadrati applicato alla relazione di Bragg.

Per la determinazione della struttura cristallina sono state misurate, per ogni cristallo, le intensità di circa 280 riflessi hkl (con $h, k, l \geq 0$) fino ad un theta massimo di

40°, da cui sono stati ricavati, mediando le intensità di riflessi cristallograficamente equivalenti, circa 60 fattori di struttura osservati (F_{oss}). Non considerando gli atomi di idrogeno, la cui posizione è stata supposta fissa ad 1 Å di distanza dall'azoto, le variabili nei raffinamenti strutturali di questi sali di ammonio sono solo 4, e cioè:

1) la costante di scala fra i fattori di struttura osservati e quelli (F_{calc}) calcolati in base ai valori delle variabili strutturali;

2) l'« occupanza » della posizione anionica;

3) i fattori termici di vibrazione dell'alogeno e dell'azoto (isotropi per simmetria).

Purtroppo per strutture semplici come questa degli alogenuri di ammonio (l'alogeno ai vertici e l'azoto al centro di una cella elementare cubica), esiste una forte correlazione tra i valori delle prime due variabili, per cui è facile, a seconda delle condizioni iniziali dalle quali si procede al raffinamento della struttura cristallina mediante un metodo di minimi quadrati, convergere ed assestarsi su « minimi relativi » superiori al « minimo assoluto », corrispondente sia alla cor-

retta struttura cristallina, sia al minimo valore dell'« indice di discordanza

$$R = \Sigma \| F_{oss} \| - \| F_{calc} \| / \Sigma \| F_{oss} \|.$$

Per ovviare a questo inconveniente è stata seguita una particolare strategia riassumibile nei seguenti punti: a) utilizzando sempre gli stessi dati sperimentali di ogni cristallo esaminato, sono state eseguite serie di raffinamenti del fattore di scala e dei fattori termici tenendo fisse le occupanze su valori tra $\pm 0,05$ intorno alla presumibile frazione di bromo nella posizione anionica. È stato quindi ricavato il fattore di scala corrispondente al raffinamento che dava il più basso indice di discordanza R . b) Si è proceduto poi all'esecuzione di un'altra serie di raffinamenti dell'occupazione e dei fattori termici, tenendo stavolta fissi i fattori di scala su valori compresi in un intervallo di $\pm 5\%$ intorno al fattore di scala previamente ottenuto. Infine è stata ritenuta corretta l'occupazione fornita da quello della seconda serie di raffinamenti che mostrava il minimo valore dell'indice di discordanza: per gli otto cristalli esaminati si sono ottenuti valori di R compresi tra 0,006 e 0,018, molto soddisfacenti per giudicare la bontà dei raffinamenti.

I risultati sono nella tabella 1 e nella già citata fig. 1 ($CM\ ds$). La linearità fra valore della costante a_0 e frazione molare di bromo di ammonio è pressochè perfetta; l'equazione della retta di regressione tracciata per otto punti è: $a_0 = 0,1823\ fr. Br + 3,8738$, o, inversamente: $fr. Br = 5,49\ a_0 - 21,27$; il coefficiente di correlazione della retta è 0,999.

b) ESAME DEI CAMPIONI NATURALI

I sublimati esaminati appartengono tutti alla stessa fumarola F5, ad eccezione del campione indicato come CB-G. La descrizione dettagliata del campionamento e dell'esame per via chimica del materiale è contenuta in un articolo di CORADOSSI et al., 1984. In via preliminare si è proceduto all'esecuzione di diffrattogrammi X di polveri, successivamente i dati ottenuti da questi sono stati confrontati ed arricchiti di informazioni mediante diffrattometria X da cristallo singolo.

1) Diffrattometria di polveri

Tenendo presenti i termini del problema, sono stati scelti alcuni campioni di salmiak nei quali il bromo, determinato per via chimica, era compreso tra 2 e 19 % in peso (1,3-14,3 % in moli di bromuro di ammonio).

Gli esami sono stati effettuati con un diffrattometro Philips a goniometro verticale, dopo una separazione manuale al microscopio binoculare. Sono stati eseguiti inizialmente diffrattogrammi ad $1^\circ/\text{minuto}$ e successivamente diffrattogrammi di precisione a $0,25^\circ/\text{minuto}$, su preparati addizionati di silicio metallico quale standard interno.

I risultati, riportati nella tabella 2, indicano un sensibile progressivo aumento dei valori d_{hkl} a partire da tenori di bromo superiori al 4 %. Se si considerano gli effetti di diffrazione relativi ai piani (100) dell'ultimo campione col 19,1 % di bromo, l'incremento della distanza reticolare è dell'1 % circa rispetto al corrispondente valore del primo campione con il 2 % di bromo. Dai dati dei diffrattogrammi di polvere è stata calcolata la distanza reticolare a_0 e la relativa deviazione standard con un metodo di minimi quadrati.

Una caratteristica di quasi tutti i diffrattogrammi, sempre più marcata quanto più alto è il tenore di bromo, è uno slargamento dei massimi che conduce il più delle volte allo sdoppiamento del massimo (211). Il fenomeno è evidentissimo nell'ultimo campione dove quasi tutti i massimi di diffrazione costano di tre picchi. Questa osservazione ha portato a sospettare una disomogeneità compositiva dei campioni: ciò è stato verificato con le determinazioni di diffrattometria con cristallo singolo.

2) Diffrattometria con cristallo singolo

Sono stati prelevati casualmente al binoculare da uno stesso campione più cristalli di dimensioni comprese tra 0,1 e 0,3 mm, indifferentemente limpidi e ben formati, o in scaglette, o in masse informi. Spesse volte si è trattato non di veri cristalli singoli, ma di aggregati irregolari di due o più cristalli, anche di dimensioni diverse e inferiori a quelle sopra scritte.

Le determinazioni sono state fatte al diffrattometro Philips PW 1100, con le condi-

TABELLA 2
Risultati dell'esame per diffrazione di raggi X di polveri di salmiak di Vulcano
X-ray powder data of salmiak from Vulcano

C1 CB-G (7/78)				C7 F5 (5/79)				C1 F5 (1/80)				C3 F5 (5/78)			
h k l	I	d	a ₀	I	d	a ₀		I	d	a ₀		I	d	a ₀	
1 0 0	12	3,874	3,874	21	3,878	3,878		23	3,878	3,878		21	3,892	3,892	
1 1 0	100	2,743	3,879	100	2,743	3,879		100	2,745	3,882		100	2,750	3,889	
1 1 1	7	2,240	3,879	14	2,241	3,881		17	2,242	3,883		7	2,248	3,893	
2 0 0	8	1,940	3,880	17	1,941	3,883		24	1,943	3,887		8	1,945	3,890	
2 1 0	6	1,735	3,880	15	1,735	3,880		16	1,737	3,884		9	1,740	3,890	
2 1 1	25	1,582	3,875	18 {	1,585	3,882		35 {	1,587	3,888		50	1,587	3,888	
					1,584	3,880			1,586	3,885					
a ₀ medio (Å)			3,878(3)			3,881(2)				3,884(1)				3,890(2)	
% Br dalla analisi			2,33			3,91				5,06				9,18	
% moli NH ₄ Br (*)	{	1,58		{	2,68			{	3,48			{	6,48		
		2,0			3,6				5,3				8,7		

C3 F5 (5/79)				C5 F5 (5/79)											
h k l	I	d	a ₀	h k l	I	d	a ₀	h k l	I	d	a ₀	h k l	I	d	a ₀
1 0 0	21	3,894	3,894	1 0 0	21	3,91	3,91					2 0 0 {	3	1,958	3,916
1 1 0	100	2,755	3,896		38	2,768	3,915					13 {	1,950	3,900	
1 1 1	6	2,248	3,893	1 1 0 {	54	2,758	3,900					6 {	1,948	3,896	
2 0 0	9	1,947	3,895		100	2,752	3,892					5 {	1,752	3,918	
2 1 0	9	1,743	3,897		3	2,260	3,914					4 {	1,749	3,911	
2 1 1	21 {	1,592	3,899	1 1 1 {	12	2,248	3,894					2 {	1,743	3,897	
		1,590	3,895		5	2,243	3,885					6 {	1,599	3,917	
												11 {	1,591	3,897	
a ₀ medio (Å)			3,895(4)												3,903(12)
% Br dalla analisi			11,34												19,1
% moli NH ₄ Br (*)	{	8,1													14,3
		11,6													15,8

(*) Il valore scritto sopra è ricavato dall'analisi chimica, quello scritto sotto da a₀ medio e la retta di regressione CM ds (fig. 1). — I numeri in parentesi in corrispondenza dei valori di a₀ medio sono le deviazioni standard riferite all'ultima cifra significativa.

zioni descritte in precedenza. Trattandosi di serie di misure di routine, il calcolo della costante a₀ è stato eseguito misurando gli angoli di Bragg di 12 riflessi al massimo (i primi 4 ordini di h00, 0k0 e 00l). Queste determinazioni sono quindi da considerarsi meno accurate di quelle descritte in precedenza, come del resto risulta dal valore più alto delle deviazioni standard.

La tabella 3 riassume i risultati ottenuti: il numero di cristalli (o aggregati di cristalli) montati al diffrattometro per ogni campione è stato diverso: particolarmente numerosi sono stati i cristalli prelevati dal campione C5 F5 che, dai fotogrammi delle polveri, mostrava la maggiore disomogeneità.

In generale si può dire che i cristalli prelevati casualmente da ogni campione hanno mostrato una sensibile dispersione del valore della costante a₀, ovviamente crescente passando a campioni con più elevato tenore di bromo. C'è però da dire che ogni volta che, anziché un cristallo singolo, è stato montato

un aggregato di due o più cristalli, su ciascuno dei quali è stata calcolata la costante reticolare, queste sono risultate sempre molto simili tra loro, così da testimoniare che cristalli presumibilmente formatisi contemporaneamente avevano lo stesso tenore di bromo; in ogni caso questi aggregati sono del tutto irregolari, ossia senza alcuna relazione cristallografica tra i diversi individui.

Discussione dei risultati

1) RELAZIONE TRA COSTANTE a₀ E TENORE DI BROMO

Dalla tab. 1 e dalla fig. 1 appare chiaro che i nostri dati sono coerenti con la regola di Vegard, ossia esiste linearità tra la variazione della costante reticolare e la frazione molare di bromo nei cristalli misti di cloruro e bromuro di ammonio. È quindi in linea teorica possibile ricavare il tenore di bromo dalla misura di questa costante. L'ultima co-

TABELLA 3

*Risultati dell'esame per diffrazione di raggi X singolo di campioni di salmiak di Vulcano**X-ray single-crystal data of salmiak from Vulcano*

Campione	A	B	C		D	E
1 C1 CB-G	1	1	3,880(1)			
	2	1	3,882(1)		3,1 - 4,0	0 - 3,1
	3	1	3,881(1)			
2 C7 F5 (5/79)	1	1	3,878(1)			
	2	1	3,877(2)		1,5 - 2,6	2,0 - 4,8
	3	2	3,877(7)	3,879(4)		
5 C3 F5 (5/79)	1	3	3,882(1)	3,883(3)	3,886(4)	
	2	2	3,887(5)	3,888(1)		
	3	1	3,889(3)			
	4	1	3,895(1)		4,4 - 16,6	9,1 - 13,0
	5	1	3,905(6)			
6 C5 F5 (5/79)	1	3	3,880(13)	3,883(11)	3,883(4)	
	2	1	3,883(3)			
	3	2	3,883(2)	3,884(1)		
	4	2	3,884(6)	3,886(2)		
	5	3	3,883(1)	3,885(1)	3,887(1)	
	6	1	3,887(1)			
	7	3	3,889(1)	3,890(3)	3,892(2)	
	8	1	3,891(1)			3,1 - 26,2
	9	2	3,896(4)	3,896(9)		5,9 - 24,0
	10	1	3,900(5)			
	11	4	3,909(2)	3,909(3)	3,909(4)	3,910(2)
	12	4	3,912(4)	3,916(3)	3,916(4)	3,918(3)
	13	2	3,921(3)	3,922(1)		

A) numero d'ordine del cristallo (o aggregato di cristalli) montato al diffrattometro; B) numero di individui cristallini costituenti l'aggregato; C) costanti reticolari a_0 misurate su ciascun individuo dell'aggregato ($\text{\AA}$); D) intervallo di percentuali di moli di bromuro di ammonio ricavato dai dati della colonna C e dalla retta di regressione CM ds; E) intervallo di percentuali di moli di bromuro di ammonio ricavato dai valori a_0 calcolati per ogni riflesso dei diffrattogrammi della tab. 2 e dalla retta di regressione CM ds. — I numeri in parentesi nella colonna C sono le deviazioni standard riferite all'ultima cifra significativa.

lonna della tab. 1 dà un'indicazione dell'errore che si potrebbe commettere, ossia al massimo poco più del 2 % per bassi tenori di bromo. Ovviamente l'errore è basso perchè nel calcolo della costante reticolare sono stati utilizzati i valori angolari di sessanta riflessi: per determinazioni di routine, come quelle descritte per i campioni naturali, fatte su un numero di riflessi molto più basso, l'errore risulta raddoppiato o triplicato.

Questa considerazione può spiegare, in parte, le deviazioni dalla linearità osservate dai precedenti autori, non reali ma dovute ad errori nelle misure: questi errori, tuttavia, sembrerebbero più sistematici che casuali, forse anche dovuti ad una incompleta omogeneità fra il campione analizzato per via chimica e quello usato per la determinazione roentgenografica.

Infatti, dalle nostre preparazioni delle soluzioni solide, durante le quali, al contrario di quanto avevano fatto i precedenti autori, non era stata presa alcuna precauzione (agita-

zione della soluzione durante la cristallizzazione, digestione dei cristalli nella soluzione madre, ecc.) per evitare di ottenere una differenza di proporzioni fra i due alogeni nella soluzione e nei cristalli formati, risulta che, da una soluzione in cui i due alogeni sono presenti in un determinato rapporto molare A/B (con $A < B$), la gran massa dei cristalli formati è arricchita del componente B, ossia di quello più abbondante in soluzione, con la conseguenza che una quantità subordinata di cristalli dovrebbe essere fortemente arricchita del componente A, rispetto alle proporzioni nella soluzione. Il confronto tra la seconda e la quarta colonna della tabella 1 dà un'idea della differenza tra il rapporto bromo/alogeno dei sali posti in soluzione e quello dei cristalli ottenuti: questa differenza, corrispondentemente a quanto scritto sopra, è in crescendo per le prime quattro preparazioni (bassi tenori di bromo, cristalli proporzionalmente sempre meno ricchi di questo alogeno rispetto al suo tenore in solu-

zione), tende ad annullarsi per la quinta preparazione, quando i tenori di bromo e cloro si equivalgono e cresce di nuovo in senso opposto (cioè con tenore di bromo nei cristalli più elevato di quello in soluzione) per la sesta preparazione quando il bromo in soluzione era preponderante. È vero che i dati della colonna 4 sono stati ottenuti dall'esame di un solo cristallo di ogni preparazione, è tuttavia assai probabile che un cristallo prelevato casualmente sia rappresentativo della gran massa di cristalli formati: prova di ciò sta nel fatto che le costanti reticolari di due ulteriori cristalli relativi alle preparazioni 4 e 5 sono state rispettivamente 3,8840 e 3,9561 Å, ossia due valori assai prossimi a quelli riportati nella terza colonna della tabella 1 alle corrispondenti preparazioni.

È probabile che, nonostante tutte le precauzioni adottate dai precedenti autori, anche durante le loro preparazioni di cristalli misti, sia pure in misura molto attenuata, si sia verificato lo stesso fenomeno, ossia la formazione prevalente di cristalli più ricchi del componente più abbondante in soluzione e di una subordinata quantità di cristalli più poveri dello stesso. In queste condizioni, poichè l'analisi chimica tiene conto di tutti i tipi di cristalli misti presenti, essa finisce col dare un rapporto tra i due alogeni più vicino a quello della soluzione madre, mentre l'analisi roentgenografica rispecchia ovviamente il rapporto dei due alogeni nella massa prevalente di cristalli. In questo modo si potrebbero spiegare le deviazioni sistematiche della linearità della variazione di a_0 con il tenore di bromo osservate dai precedenti autori.

2) ESAME DEI PRODOTTI NATURALI

È già stato osservato che nei cristalli di uno stesso campione di salmiak di Vulcano si ha uno spettro di valori della costante a_0 , tanto più ampio quanto più alto è il contenuto medio di bromo nel campione, evidentemente dovuto ad una disomogeneità nel tenore di bromo fra i vari cristalli dello stesso campione. Si rimanda al lavoro in stampa di CORADOSSI et al. (1984) per le implicazioni sulla genesi dei campioni di salmiak che scaturiscono da questa osservazione: qui interessano piuttosto i risvolti metodologici che ne derivano.

a) *Diffrazione di polveri*

Nella tab. 2, accanto ai valori delle distanze interplanari di ogni singolo riflesso sono riportati anche i valori di a_0 che si calcolano da ciascuna di tali distanze: anche tenendo conto che tali valori sono affetti ovviamente dagli inevitabili errori sperimentali, tuttavia è facile osservare un aumento della dispersione degli stessi procedendo dal primo al sesto campione. Poichè in un diffrattogramma di polveri i vari effetti di diffrazione (salvo quelli di ordini diversi provenienti da uno stesso piano reticolare) non sono mai dovuti agli stessi cristalli, la dispersione dei valori di a_0 calcolati per ogni riflesso è una chiara indicazione della presenza di cristalli a diverso tenore di bromo e i valori massimo e minimo ottenuti danno una idea dei limiti di tale dispersione. Essa è inoltre rispecchiata dalla deviazione standard ottenuta dalla misura di a_0 medio, calcolato con i minimi quadrati dalle distanze reticolari, come se il campione fosse omogeneo: la deviazione standard raggiunge infatti il valore massimo per l'ultimo campione esaminato.

I valori a_0 medi sono riportati anche nella fig. 1 (*CM dp*) con una ascissa corrispondente al tenore di bromo ricavato chimicamente. I loro punti rappresentativi sono tutti leggermente a sinistra della retta di regressione ricavata dalle misure con il cristallo singolo, ma sono in ogni caso a destra o sopra la retta ottenuta da CALLANAN e SMITH per misure diffrattometriche ad alto angolo. Ciò che importa notare è però che, nonostante la disomogeneità delle polveri cristalline su cui sono state fatte le misure, non si osservano le divergenze da un andamento lineare riscontrate dai precedenti autori. Questa è un'ulteriore conferma della validità della regola di Vegard già riscontrata con le determinazioni a cristallo singolo.

Pur con un margine di incertezza di qualche per cento in assoluto, data la natura del materiale esaminato, è possibile ricavare dal valore di a_0 medio una soddisfacente stima del tenore medio di bromo nel salmiak: verosimilmente il margine di incertezza è riducibile tracciando volta a volta la retta di Vegard con misure di a_0 fatte su cloruro e bromuro di ammonio puri con lo stesso strumento e sotto le stesse condizioni con cui vengono esaminati i cristalli naturali.

b) *Diffrazione con cristallo singolo*

L'esame di numerosi cristalli di uno stesso campione naturale di salmiak può essere utile per definire i limiti di variazione del tenore di bromo, ma non può certo darci un'idea

del tenore medio nel campione, per ottenere il quale, con un metodo roentgenografico, è preferibile, come visto sopra, la diffrazione di polveri.

BIBLIOGRAFIA

- ANSELMO V., SMITH N.O. (1959) - *Lattice constants of ammonium chloride-ammonium bromide solid solutions*. Phys. Chem., 63, 1344.
- BERTOLINI G.L., CORADOSSI N. (1980) - *Fluttuazioni del rapporto Br/Cl in alcuni prodotti di emanazione vulcanica di Vulcano (Isole Eolie)*. Riass. in Rend. S.I.M.P., 36 (2), 777-778.
- CALLANAN J.E., SMITH N.O. (1965) - *Crystallographic studies on NH_4Cl-NH_4Br solid solutions*. Advances in X-ray analysis, 9, 159-169.
- CAROBBI G., CORADOSSI N. (1962) - *Il bromo in alcuni prodotti fumarolici del Vesuvio e dell'Etna*. Atti Acc. Naz. Lincei, serie VIII, 33, 3-12.
- CORADOSSI N., MALECI L. (1972) - *Il rapporto Br/Cl in alcuni prodotti di esalazione vulcanica*. Rend. S.I.M.P., 28, 53-76.
- CORADOSSI N., PINARELLI L., BERTOLINI G.L. (1984) - *Fluttuazioni del rapporto Br/Cl nelle esalazioni fumaroliche di Vulcano (Isole Eolie) e in alcuni prodotti delle loro reazioni* (in corso di stampa in Rend. S.I.M.P., 39).
- MIZUTANI Y. (1962) - *Volcanic sublimates and incrustations from Showashinzan*. J. Earth Sci., Nagoya Univ., 10 (2), 149-164.
- NOGUCHI K., GOTO T., UENO S., ICHIKUNI M. (1961) - *Chemical components of fumarolic gases from Iwatesan volcano*. Bull. Volcan. Soc. Japan (Kazan), 5, 2nd ser., 163-166.
- OSKARSSON N. (1981) - *The chemistry of icelandic lava incrustations and the latest stages of degassing*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 10, 93-111.
- YOSHIDA M., MAKINO I., YONEHARA N., IWASAKI I. (1965) - *The fractionation of halogen compounds from igneous rocks on heating*. Bull. Chem. Soc. Japan, 38 (9), 1436-1443.