

C. GIACOVAZZO - *Teoria ed applicazioni dei quartetti nella soluzione delle strutture cristalline.*

I Metodi Diretti sono oggi lo strumento più usato per la soluzione di strutture cristalline di media grandezza. La rapidità e l'alto grado di automatismo hanno favorito la loro larga diffusione anche nel campo delle strutture di interesse mineralogico, dove, per la consueta presenza di atomi pesanti, i metodi Patterson conservano buone caratteristiche di applicabilità.

La relazione probabilistica di gran lunga più usata nei Metodi è la cosiddetta relazione di tripletto

$$\cos (\phi_h + \phi_k - \phi_{h+k}) \simeq 1, \quad (1)$$

la cui attendibilità è tanto più elevata quanto più alto è il valore $|E_h E_k E_{h+k}|/\sqrt{N}$. Il successo di una determinazione strutturale attraverso la (1) richiede:

- a) la conoscenza, in partenza, di un numero minimo di fasi;
- b) un elevato numero di relazioni di tripletto soddisfatte con buona approssimazione;
- c) il riconoscimento della soluzione corretta.

Quando uno dei punti a), b), c) non è soddisfatto i tentativi di soluzione strutturale possono rivelarsi fallaci. Allo scopo di superare questi inconvenienti l'autore ha messo a punto una teoria probabilistica dei quartetti che valuta l'attendibilità della relazione

$$\cos (\phi_h + \phi_k + \phi_l - \phi_{h+k+l}) \simeq a,$$

dove a è un qualunque valore fra 0 e 2π . Si dimostra che l'attendibilità di quartetto è pari a quella di tripletto.

Le nuove formule si sono dimostrate utili per:

- 1) estendere il set di fasi note su cui innescare le formule probabilistiche;
- 2) aumentare il numero di relazioni ad elevate attendibilità;
- 3) riconoscere la combinazione corretta di fasi nelle procedure a soluzione multipla.

(Il lavoro originale verrà pubblicato su « Acta Crystallographica, sect. A »).

G. GIACOVAZZO, E. SCANDALE, F. SCORDARI - *Corrispondenza fra figure di diffrazione e figure di corrosione su monocristalli di GaSe.*

Vengono riportati alcuni risultati ottenuti esaminando la struttura difettiva di vari monocristalli di GaSe della modificazione esagonale ϵ , cresciuti da fase vapore mediante trasporto chimico. I campioni esaminati si presentano sotto forma di lamine basali, secondo (0001), con spessori di $50-200 \text{ mm} \times 10^{-3}$ e di estensione superficiale ampiamente variabile ($\sim 10^{-1} \text{ mm}^2 - 10 \text{ mm}^2$). Lo studio è stato condotto mediante due tecniche diverse: la topografia R.X. (impiegando il diffrattometro di Lang) e l'attacco chimico delle superfici (usando una soluzione di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O). L'impiego parallelo di queste due tecniche ha permesso di evidenziare complessi sistemi di dislocazioni basali e di individuare i punti di affioramento delle dislocazioni di crescita.

È da notare che, diversamente da quanto osservato in altri cristalli lamellari, come mica, grafite, ecc., si verifica un aumento della reattività dell'agente chimico anche nelle

regioni interessate dai campi di sforzo prodotti dalle dislocazioni basali. In queste regioni l'attacco rivela progressivamente le forme delle dislocazioni basali e la loro successione secondo c .

G. GIACOVAZZO, F. SCORDARI, A. TODISCO, S. MENCHETTI - *La struttura cristallina della metavoltina di Sierra Gorda.*

Questo lavoro rientra in un programma di ricerche condotto dall'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari sui solfati ed in particolare sui solfati di ferro idrati allo scopo di dare un contributo alla cristallografia ed alla migliore conoscenza mineralogica di questi sali. Per quanto riguarda in special modo la metavoltina due lavori, uno a carattere mineralogico e l'altro a carattere strutturale, hanno preceduto il presente.

La struttura cristallina della metavoltina proveniente da Sierra Gorda è stata risolta per mezzo della Patterson, assumendo come gruppo spaziale $P3$, con $Z = 1$ e cella elementare: $a = 9,575 \pm 0,005$, $c = 18,17 \pm 0,01$ Å. I dati sono stati raccolti su fotogrammi Weissenberg impiegando la radiazione $\text{CuK}\alpha$. Il raffinamento avvenuto con il metodo dei minimi quadrati, ha portato ad un R di 0,09 ma le posizioni atomiche raffinate hanno rivelato alcune inconsistenze per le distanze e gli angoli di legame. A causa della scadente qualità dei dati sperimentali è stato interrotto il processo di raffinamento e si è tentato di costruire un attendibile modello strutturale sulla guida di informazioni ricavabili dalla Fourier e sulla base di considerazioni geometriche e steriche.

Le caratteristiche strutturali salienti della metavoltina di Sierra Gorda sono clusters di tre ottaedri $\text{Fe}^{+3}\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$ con vertice in comune e un ottaedro isolato di $\text{Fe}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_6$ in posizione speciale. L'impalcatura tridimensionale della struttura è assicurata da quattro gruppi tetraedrici SO_4 , da sei ottaedri di Na e da due poliedri di K con numero di coordinazione 9.

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

A. MOTTANA - W. SCHREYER - *Carfolite: cristallografia e stabilità sperimentale.**

I minerali del gruppo della carfolite, con formula generale $(\text{Mn,Fe,Mg})(\text{Al,Fe}^{3+})_2(\text{OH,F})_4(\text{Si,Al})_2\text{O}_8$, sono miscele dei tre termini puri carfolite p.d., ferrocarfolite ed un terzo termine magnesifero identificato solo di recente e finora innominato. Cinque delle dieci carfoliti finora descritte ed una delle sei ferrocarfoliti sono state studiate in dettaglio ai raggi X, fruendo di campioni analizzati per via chimica o con la microsonda elettronica. I parametri della cella elementare mostrano una regolare variazione in funzione inversa al tenore di Fe^{2+} del minerale, mentre appare inavvertibile l'effetto delle altre vicarianze.

La stabilità sperimentale della carfolite è stata studiata utilizzando un separato naturale proveniente da Meuville (Belgio) particolarmente povero in ferro ($\text{Mn}_{0.84}\text{Fe}_{0.01}\text{Mg}_{0.10}$). Tempi di reazione dell'ordine di 5000-6000 ore sono stati necessari per ottenere