

F. MAZZI - C. L. GARAVELLI

LA STRUTTURA DELLA OXALITE: $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(*Riassunto*)

Il minerale oxalite (o humboldtina) fu studiato dal punto di vista cristallografico e ottico dal Manasse, e fu da lui attribuito al sistema rombico, con costanti

$$a : b : c = 0,77297 : 1 : 1,10392$$

I cristalli si presentano come aggregati fibrosi, con fibre disposte lungo l'asse c .

All'esame roentgenografico l'oxalite mostra apparentemente una simmetria di Laue rombica, con cella a facce centrate e costanti

$$a_0 = 12,04 \text{ \AA}; b_0 = 15,68 \text{ \AA}; c_0 = 5,58 \text{ \AA}$$

da cui si ricavano i rapporti

$$a : b : 3c = 0,768 : 1 : 1,068$$

in buon accordo con i dati del Manasse.

In realtà, attraverso l'osservazione delle proiezioni Patterson lungo gli assi a e c della cella rombica, non è possibile ricavare una disposizione degli atomi compatibile con un gruppo spaziale del sistema rombico. Per questo motivo l'oxalite è stata assegnata al sistema monoclinico, gruppo spaziale $C 2/c$. Le relazioni fra gli assi rombici e gli assi monoclinici sono le seguenti:

$$\begin{aligned} a_{0 \text{ mon}} &= a_{0 \text{ romb}} = 12,04 \text{ \AA} \\ b_{0 \text{ mon}} &= c_{0 \text{ romb}} = 5,58 \text{ \AA} \\ c_{0 \text{ mon}} &= \frac{b_{0 \text{ romb}} - a_{0 \text{ romb}}}{2} = 9,89 \text{ \AA}; \beta = 127^\circ 34' \end{aligned}$$

Nella cella sono contenute quattro molecole.

Sono state eseguite tre serie di fotogrammi Weissenberg secondo gli assi a_{mon} , b_{mon} e c_{mon} , usando la radiaz. $K\alpha$ del molibdeno, e da queste sono state calcolate le corrispondenti proiezioni Patterson e Fourier.

La struttura risulta costituita da catene disposte lungo la direzione b_{mon} . Il ferro e gli atomi del gruppo ossalico sono nello stesso piano, che risulta normale ad a_{mon} . Le molecole di acqua, disposte da parti opposte rispetto al piano degli altri atomi (lungo a), completano una struttura ottaedrica distorta intorno agli atomi di Fe. Legami idrogenici fra acqua ed ossigeni dei gruppi ossalici tengono unite le catene nella struttura.

Distanze ed angoli di legame sono normali.

Attraverso le intensità dei riflessi osservati secondo $[001]$ è possibile trovare una conferma della apparente simmetria rombica dei cristalli. Infatti un buon accordo fra F_{oss} ed F_{calc} si ottiene per questi riflessi solo ammettendo che il cristallo esaminato sia un poligeminato con piano di geminazione (001) . Risulta allora che, sovrapposti ai riflessi $hk0$, si osservano anche quelli $\bar{h}kh$, che diffrangono allo stesso angolo per l'uguaglianza di dimensioni dei due periodi lungo c e lungo $c + a$.

I fattori di discordanza per le tre serie di riflessi risultano

$$\begin{array}{rcl} \text{per } hk0 + \bar{h}kh & = & 12,6\% \\ 0kl & = & 7,7\% \\ h0l & = & 13,1\% \end{array}$$