

livello zero al quarto e da fotogrammi di Buerger secondo gli altri due assi sono state calcolate le proiezioni Patterson secondo le tre direzioni. Mentre è risultato relativamente agevole attribuire le coordinate x e y a tutti gli atomi, non è stato così per la coordinata z degli atomi più leggeri (C, N). Si è riusciti nell'intento calcolando una serie di proiezioni parziali della densità elettronica da $-1/8$ a $+1/8$, da 0 a $1/4$ e da $1/4$ a $1/2$ lungo $[001]$ utilizzando tutti i riflessi hkl con l da zero a quattro e con i segni della somma dei contributi del rame, dello zolfo e dell'ossigeno ai fattori di struttura. Il fattore di discordanza, che era a questo punto del 25% è sceso al 16% dopo un raffinamento tridimensionale col metodo dei minimi quadrati. Gli errori sulle coordinate variano da $0,002 \text{ \AA}$ per il rame a $0,04 \text{ \AA}$ per il carbonio.

Il rame, in coordinazione ottaedrica, è circondato da due molecole di acqua e da due atomi di azoto dell'anello piridinico, disposti ai vertici di un quadrato, e presenta due legami più lunghi, press'a poco normali a questo quadrato, con due ossigeni dei tetraedri SO_4 . Angoli e distanze di legame rientrano bene nella norma.

CANNILLO E., MAZZI F. e ROSSI G.: *La struttura cristallina della nettunite.*

Le caratteristiche chimiche e strutturali della nettunite note prima dell'inizio del presente lavoro erano le seguenti:



costanti reticolari

$$a = 16.57 \quad b = 12.66 \quad c = 10.06 \text{ \AA} \quad \beta = 115^\circ 38' \quad z = 4;$$

gruppo spaziale $C2/c$.

In realtà a seguito della determinazione della struttura cristallina, di una nuova analisi chimica e della prova positiva della piezoelettricità eseguita su un campione proveniente da S. Benito (California) tali caratteristiche risultano le seguenti:



costanti reticolari

$$a = 16.46 \quad b = 12.50 \quad c = 10.00 \text{ \AA} (\pm 0.01) \quad \beta = 115^\circ 34' \quad z = 4;$$

gruppo spaziale Cc .

Sono stati ripresi fotogrammi di Weissenberg secondo $[001]$ (livelli da zero a cinque) e fotogrammi di precessione del livello zero lungo $[010]$.

Mediante i dati così ottenuti si sono eseguite una proiezione Patterson sul piano (010) e proiezioni Patterson parziali sul piano normale a [001]. L'interpretazione di tali sintesi di Patterson è stata effettuata considerando valido in un primo tempo il gruppo spaziale $C2/c$.

Sono state così ricavate le coordinate degli atomi di ferro, titanio e silicio. Successivamente, con i metodi consueti sono state ottenute anche le coordinate dei rimanenti atomi.

Alla stessa struttura si è giunti anche mediante l'applicazione dei metodi diretti.

In fase di raffinamento si è notato che una parte delle posizioni reticolari attribuite al sodio, doveva in realtà essere occupata da un ione a minore raggio e minore numero atomico. In effetti, mediante analisi chimica, è stato riscontrato che nella nettunite è presente litio.

La struttura cristallina è piuttosto complessa e consta di due simili « reticolati » tridimensionali di tetraedri SiO_4 (a maglie di 14-14-18 tetraedri) intersecantisi tra loro. Ferro e titanio sono in coordinazione ottaedrica e tutti gli ottaedri hanno in comune uno spigolo. Anche il litio è in coordinazione ottaedrica, mentre sodio e potassio hanno coordinazioni meno regolari. Distanze ed angoli di legame risultano normali.

Il fattore di discordanza R per la struttura « centrosimmetrica » è risultato $R = 11\%$ per tutti i riflessi hkl ($l = 0-5$) valutati.

La « trasformazione » della struttura « centrosimmetrica » in quella effettiva priva del centro di simmetria può ottenersi con una differente disposizione degli atomi di ferro e titanio sulle stesse posizioni « centrosimmetriche ». Inoltre la spiegazione della piezoelettricità può essere data dall'esistenza di ottaedri distorti intorno al titanio (quattro legami pressochè identici giacenti in un piano e due altri uno più corto e uno più lungo in direzioni opposte sulla normale e detto piano) che creano una direzione decisamente polare lungo [001].

CARAPEZZA M.: *Nuove osservazioni sulle condizioni termodinamiche di stabilità delle olivine.*

Il sistema binario $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ fu studiato da BOWEN e SCHAIRER; tuttavia, poichè quegli Autori omogeneizzarono le miscele in presenza di Fe metallico, il sistema da essi pubblicato va più propriamente considerato come una sezione del sistema ternario $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 - Fe$.

Compito della presente ricerca è stato quello di verificare sperimentalmente le condizioni termodinamiche in cui le olivine sono in condizioni di stabilità. Ciò è stato realizzato adottando il metodo della tempera e controllando