

SILVIO MENCHETTI

DATI CRISTALLOGRAFICO - STRUTTURALI
SULLA GAYLUSSITE

(Nota preliminare)

SUMMARY. — Gaylussite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is monoclinic, space group $I 2/a$, with four molecules in the unit cell, with dimensions $a_0 = 11,579 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,780$, $c_0 = 11,207$, $\beta = 101^\circ 58'$. The crystal structure has been solved (in space group $C 2/c$) from three-dimensional intensity data collected with Weissenberg apparatus. A three-dimensional Patterson synthesis was computed; in this way the atomic positions have been determined.

The oxygens form an irregular square antiprism around Ca atom, which lies on the twofold axis; the sodium atom has an irregular octahedral coordination. The CO_3 group is triangular and planar.

The value of R index is 0,12 at this stage, for about 550 observed reflections.

Il minerale gaylussite, di formula $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, è stato descritto per la prima volta da Boussingault nel 1826 (2). Gli studi di cristallografia morfologica eseguiti da Phillips (12), Goldschmidt (5) e Murdoch (9) hanno permesso l'assegnazione di questo minerale alla classe prismatica del sistema monoclinico; dai dati morfologici sono stati ovviamente calcolati i rapporti parametrici.

Nel 1962 Mrose (8) ha ripreso in esame questo minerale, determinandone le costanti reticolari mediante fotogrammi eseguiti con camera di Buerger:

$$a_0 = 11,57 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 7,765 \pm 0,005$$

$$c_0 = 11,20 \pm 0,01$$

$$\beta = 102^\circ 00' \pm 05'$$

Nel medesimo lavoro viene altresì riportato lo spettro di polvere accuratamente indicizzato; il gruppo spaziale determinato è $I 2/a$.

Successivamente altri autori (7) (4) hanno pubblicato altri dati:

E. A. MONROE (7)

J. H. FANG *et al.* (4)

$a_0 = 11,59 \text{ \AA}$	$a_0 = 11,593 \pm 0,024 \text{ \AA}$	$a_0 = 11,589 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$b_0 = 7,77$	$b_0 = 7,779 \pm 0,011$	$b_0 = 7,779 \pm 0,002$
$c_0 = 11,19$	$c_0 = 11,211 \pm 0,024$	$c_0 = 11,207 \pm 0,003$
$\beta = 101^\circ 55'$	$\beta = 102^\circ 00' \pm 30'$	$\beta = 101^\circ 58' \pm 0,9'$

Nel presente lavoro vengono riportati i risultati preliminari dello studio strutturale di questo minerale.

Da un campione proveniente da Searles Lake (San Bernardino County, California), è stato prelevato un cristallo ben formato, limpido e trasparente, che è stato sfericizzato con un dispositivo simile a quello descritto da Buerger. La sferetta, di 0,24 mm di diametro, è stata studiata con una camera di Weissenberg.

L'esame di fotogrammi di cristallo oscillante e di Weissenberg ha confermato il gruppo spaziale precedentemente determinato per questo minerale. Le costanti reticolari sono state calcolate con due metodi diversi: da misure su fotogrammi Weissenberg, tarati con un piccolissimo cristallo di quarzo, e dalle distanze interplanari d_{hkl} misurate con un diffrattometro per polveri (¹). In ambedue i casi è stato applicato il metodo dei minimi quadrati al fine di determinare i valori più attendibili dei periodi di ripetizione (6).

I valori ottenuti sono in buon accordo con quelli precedentemente citati:

$$\begin{aligned} a_0 &= 11,579 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b_0 &= 7,780 \pm 0,004 \\ c_0 &= 11,207 \pm 0,002 \\ \beta &= 101^\circ 58' \pm 02' \end{aligned}$$

L'accordo è invece inferiore con i dati parziali ottenuti da Oshiganova (10) e riportati nella scheda A.S.T.M. 9-482.

(¹) E' stato usato un diffrattometro Philips. Radiazione Cu K α /Ni; velocità di rotazione del goniometro 0,125°/minuto. Standard interno: NaF.

$$b_0 = 7,2 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 10,6$$

$$\beta = 103^\circ 15'$$

$$a : b : c = 1,434 : 1 : 1,479$$

Dai valori ottenuti nella presente ricerca si calcola un volume della cella:

$$V = 987,6 \text{ \AA}^3$$

da cui, assumendo $Z = 4$, si calcola la densità roentgenografica:

$$D_x = 1,991 \text{ gr cm}^{-3}$$

perfettamente coincidente con il valore sperimentale risultante dalla media di varie determinazioni (11).

Ai fini delle determinazioni strutturali, si è preferito ricondurre il gruppo spaziale da $I 2/a$ a $C 2/c$, scegliendo come lato a la diagonale della maglia di base della cella considerata da Mrose. In tale orientazione, a_0 assume il valore di 14,349 Å e l'angolo β quello di $127^\circ 51'$.

Le intensità sono state raccolte con una camera Weissenberg integratrice, eseguendo fotogrammi in equinclinazione lungo l'asse b da $h0l$ a $h4l$, con la tecnica dei film sovrapposti. Alle intensità misurate con un microdensitometro è stata apportata la correzione per il fattore di Lorentz-polarizzazione (1).

L'esame della sintesi tridimensionale di Patterson calcolata con questi dati, è stato facilitato dall'osservazione che il calcio e l'ossigeno di una molecola H_2O dovevano trovarsi, per motivi di gruppo spaziale, su di una posizione speciale a molteplicità 4. Facendo l'ipotesi che detti atomi si trovassero su di un asse binario, è stato possibile decifrare completamente la Patterson e localizzare tutti gli altri atomi tranne il carbonio. Esso è stato peraltro successivamente individuato con sicurezza sia in base alla disposizione risultante per gli atomi di ossigeno, sia in base ai massimi comparsi nelle successive sintesi di Fourier.

Con il metodo delle Fourier successive è stato pure condotto un primo affinamento delle coordinate dei vari atomi.

Il gruppo CO_3 è triangolare planare; le tre distanze C-O, tutte fra loro molto simili, risultano in media di circa 1,28 Å. Il calcio è in

coordinazione 8 e lega 4 ossigeni e 4 molecole d'acqua sui vertici di un antiprisma quadrato alquanto distorto. Il sodio è in coordinazione ottaedrica irregolare; sui vertici dell'ottaedro stanno 4 ossigeni e 2 molecole d'acqua.

Gli ottaedri del sodio partecipano alternativamente un vertice o uno spigolo formando delle catene parallele a *c*. Ogni antiprisma del calcio è collegato a 4 ottaedri della catena tramite 4 spigoli a comune.

La connessione fra le catene avviene tramite i gruppi CO_3 . Si determina in tal modo una struttura a strati paralleli a (110) che giustifica il segno ottico negativo e le altre proprietà fisiche della sostanza.

Nella Tab. 1 vengono riportate le coordinate atomiche, nell'unità asimmetrica, espresse in frazioni dei lati della cella elementare. I fattori termici attribuiti inizialmente ai vari atomi sono stati derivati da quelli pubblicati da Corazza e Sabelli (3) nella descrizione della struttura cristallina della pirssonite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

TABELLA 1

Atomo	x	y	z	B
Na	0,087	0,684	0,491	1,5
Ca	0,000	0,307	0,250	0,6
O ₁	0,166	0,506	0,911	1,1
O ₂	0,104	0,502	0,678	1,1
O ₃	0,216	0,089	0,141	1,1
O ₄ (H ₂ O)	0,147	0,093	0,312	1,1
O ₅ (H ₂ O)	0,072	0,201	0,501	1,1
O ₆ (H ₂ O)	0,000	0,816	0,250	1,1
C	0,184	0,468	0,812	0,6

L'indice di discordanza, riferito a circa 550 riflessi osservati è del 12%. E' in corso il raffinamento della struttura.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ALBANO V., BELLON P. L. e POMPA F. - *Programmi cristallografici per l'elaboratore IBM 1620*. « Ric. Scient. » 3 A, 285 (1963).
- (2) BOUSSINGAULT J. B. - « Ann. chim. phys. » 31, 270 (1826).
- (3) CORAZZA E. and SABELLI C. - *The crystal structure of pirssonite*. « Acta Cryst. » 23, 763 (1967).
- (4) FANG J. H., ROBINSON P. D., CERVEN J. F. and WOLF L. A. - *Computer program for refining cell parameters from Weissenberg photographs and its application to indexing the powder pattern of gaylussite*. « Amer. Min. » 52, 1570 (1967).
- (5) GOLDSCHMIDT V. - *Atlas der Krystallformen*, 4, 29, Heidelberg 1918.
- (6) MENCHETTI S. e FUSI A. - *Un programma per il calcolo delle costanti reticolari e dei relativi errori a partire da dati diffrattometrici*. « Ric. Scient. » 36, 1375 (1966).
- (7) MONROE E. A. - *Unit cell and space group of gaylussite*. « Zeits. Krist. » 124, 459 (1967).
- (8) MROSE M. E. - *X-ray powder data for saline minerals of the Green River Formation*. « U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. » 405, (1962).
- (9) MURDOCH J. - *Notes on some California minerals*. « Amer. Min. » 36, 358 (1951).
- (10) OSHIGANOVA L. D. - *Gaylussitkristalle aus der Kulundasteppes*. Citato in « Zentral. f. Min. Teil I », 133, (1954).
- (11) PALACHE C., BERMAN H. and FRONDEL C. - *The system of mineralogy*. 2, 234, J. Wiley & Sons, New York 1951.
- (12) PHILLIPS W. - *Observations on the crystalline form, ecc., of the gaylussite*. « Phil. Mag. » 1, 263 (1827).