
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARCO FRANZINI, FRANCO SARTORI

Studio cristallografico del dietilditiocarbammato di piombo

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.5, p. 890–897.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_5_890_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

$\{\bar{1}01\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{11\bar{1}\}$. Si osservano inoltre, con minor frequenza: $\{100\}$, $\{\bar{1}00\}$, $\{111\}$; rarissima, infine, è la forma $\{001\}$.

Le misure goniometriche hanno portato ai seguenti dati:

Sistema monoclinico. Classe domatica: *m*.

$$a : b : c = 1,4098 : 1 : 0,7972 \text{ con } \beta = 117^{\circ} 41'.$$

Nella tabella seguente si confrontano i valori angolari osservati con quelli calcolati:

TABELLA I.

ANGOLI	MISURATI	CALCOLATI
$(110) \wedge (\bar{1}\bar{1}0)$	102° 37'	
$(\bar{1}01) \wedge (\bar{1}11)$	38° 23'	
$(\bar{1}00) \wedge (\bar{1}01)$	83° 30'	
$(\bar{1}10) \wedge (\bar{1}01)$	85° 56'	85° 57'
$(100) \wedge (\bar{1}11)$	95° 01'	95° 05'
$(\bar{1}10) \wedge (\bar{1}11)$	57° 19'	57° 19'
$(110) \wedge (\bar{1}11)$	64° 25'	64° 35'
$(111) \wedge (\bar{1}\bar{1}1)$	54° 58'	54° 55'
$(110) \wedge (111)$	38° 41'	38° 41'
$(001) \wedge (111)$	34° 25'	34° 26'

L'orientazione sopra riportata è stata scelta in accordo con i dati roentgenografici; infatti sulla base delle sole osservazioni morfologiche risultava preferibile interpretare la faccia $(\bar{1}01)$ come faccia basale (001) . Tale interpretazione forniva parametri $a : b : c = 1,2566 : 1 : 0,7972$, un angolo $\beta = 96^{\circ} 30'$, ma portava ad un reticolo bravaisiano monoclinico a corpo centrato. Si è preferito quindi conformarsi alle norme di orientazione comunemente accettate e utilizzare pertanto i parametri più sopra riportati.

Molto frequentemente i cristalli si presentano geminati, con piano di associazione (100) . Questa geminazione è facilmente riconoscibile anche ad un esame al microscopio binoculare per la presenza di angoli rientranti tra alcune facce appartenenti alle due differenti porzioni del geminato.

Una debole compressione, quale ad esempio si può esercitare comprimendo un cristallo tra i vetrini porta-oggetti e copri-oggetti di un preparato microscopico, provoca ugualmente una geminazione, questa volta polisintetica e secondo i piani $(\bar{1}01)$. Questa geminazione si forma invece assai raramente per via spontanea durante la cristallizzazione.

I medesimi piani ($\bar{1}01$), quando la sollecitazione meccanica supera un certo limite, diventano piani di sfaldatura. Una sfaldatura facile si osserva anche secondo i piani (110) e ($\bar{1}10$); più difficile secondo (010).

CRISTALLOGRAFIA OTTICA. - Su frammenti di cristalli di dietilditiocarbammato di Pb, al tavolo universale si determina:

$$Z = b \quad X : c = 11,5^\circ \quad 2V_\gamma = 70^\circ \pm 2^\circ$$

ed assenza di dispersione di posizione dell'indicatrice ottica.

Gli indici di rifrazione, dato il loro elevato valore, sono stati misurati con il metodo della deviazione minima nei prismi, utilizzando il prisma naturale formato dalle facce (110) e ($\bar{1}00$).

Le misure eseguite vengono riportate nella seguente tabella:

λ	α'	γ'
650 m μ	1,771 \pm 0,001	1,886 \pm 0,002
589 m μ	1,783 \pm 0,001	1,901 \pm 0,002
550 m μ	1,794 \pm 0,001	1,915 \pm 0,002
500 m μ	1,815 \pm 0,001	1,940 \pm 0,002
450 m μ	1,853 \pm 0,002	1,986 \pm 0,003

Dai dati sull'orientazione ottica e dalle misure di indice di rifrazione, utilizzando le formule di S. Bonatti [1], si calcola per la lunghezza d'onda del sodio:

$$\alpha = 1,782 \quad ; \quad \beta = 1,825 \quad ; \quad \gamma = 1,923 \quad ; \quad \gamma - \alpha = 0,141$$

Secondo quanto affermato da vari Autori (si veda ad esempio Nye [2] p. 271) i componenti che cristallizzano nella classe monoclinica domatica dovrebbero poter presentare polarizzazione rotatoria. Tale polarizzazione dovrebbe essere osservabile soltanto in direzioni né contenute né perpendicolari al piano di simmetria, e inoltre due direzioni simmetricamente disposte rispetto al piano di simmetria dovrebbero mostrare polarizzazione rotatoria dello stesso valore e di segno contrario. La particolare orientazione ottica del dietilditiocarbammato di Pb, con il piano degli assi ottici normale al piano di simmetria, permetterebbe di osservare un eventuale fenomeno di polarizzazione rotatoria lungo le direzioni degli assi ottici e quindi in assenza di birifrazione.

Onde poter osservare tale fenomeno, sezioni di cristalli tagliate perpendicolari ad un asse ottico sono state esaminate sia in luce parallela sia in

luce convergente, tuttavia non si è potuto sperimentalmente osservare alcun fenomeno di polarizzazione rotatoria anche operando con lamine di spessore sino a 3 mm.

CRISTALLOGRAFIA AI RAGGI X. — Il dietilditiocarbammato di Pb è stato studiato ai raggi X da G. S. Zdanov, Z. V. Zvonkova e N. V. Rannev [4], che in un loro articolo precisano la struttura cristallina del composto assegnandolo al gruppo spaziale centro-simmetrico $P 2_1/c$. Per confermare i dati di questi Autori abbiamo eseguito spettri di Buerger e Weissenberg su monocristalli non geminati e geminati e, utilizzando l'orientazione da essi proposta, abbiamo misurato i parametri: $a_0 \sin \beta = 9,30 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,78 \text{ \AA}$, $c_0 \sin \beta = 14,70 \text{ \AA}$.

L'esame delle diffrazioni ha mostrato il seguente schema di estinzioni:

$$h \ 0 \ l \quad \text{con } h \text{ pari e } l \text{ pari}$$

$$h \ k \ l \quad \text{con } h + k + l \text{ pari}$$

che conduce all'identificazione di un reticolo bravaisiano a corpo centrato.

Nel dubbio che gli Autori russi avessero potuto osservare delle diffrazioni assai deboli e non identificabili sulle nostre pellicole, abbiamo eseguito alcuni spettri con esposizioni prolungatissime che hanno tuttavia confermato l'andamento di estinzioni sopra riportato. Abbiamo pertanto scelto una nuova orientazione (si veda la fig. 4) passando così ad un reticolo bravaisiano a basi centrate con estinzioni secondo lo schema:

$$h \ 0 \ l \quad \text{con } h \text{ pari e } l \text{ pari}$$

$$h \ k \ l \quad \text{con } h + k \text{ pari}$$

e parametri:

$$a_0 = 16,581 \text{ \AA} \quad , \quad b_0 = 11,78 \text{ \AA} \quad , \quad c_0 = 9,360 \text{ \AA} \quad , \quad \beta = 117^\circ 37'.$$

L'andamento delle estinzioni non è sufficiente a differenziare gruppi spaziali centro-simmetrici dal gruppo Cc senza centro di simmetria. Il forte potere piezoelettrico da noi riscontrato nel composto in studio porta però alla sicura assegnazione al gruppo spaziale Cc.

Sulla base della densità misurata, uguale a 2,044, la cella contiene 4 molecole; la densità calcolata dai dati strutturali risulta 2,076.

Di particolare interesse risultano gli spettri eseguiti su cristalli geminati (figg. 2 e 3) nei quali si osserva che a^* , c^* e μ soddisfano pressappoco la relazione:

$$(1) \quad 6 c^* \cos \mu = 5 a^*$$

Se la relazione (1) fosse verificata con precisione, sul 6° filare della pellicola riportata in fig. 3 si osserverebbe una perfetta sovrapposizione delle diffrazioni originate dalle due porzioni del geminato: la piccola distanza che separa sul 6° filare le due serie di diffrazioni illustra la validità approssimata

della relazione (1). La particolarità geometrica espressa in tale relazione è illustrata nella fig. 4, che rappresenta l'interpretazione dello spettro riportato in fig. 3.

Immaginando che le diffrazioni presenti nel diffrattogramma fig. 3 appartengano ad un cristallo non geminato, sul filare $h\ 1\ 0$ si osservano diffrazioni che si succedono ad intervalli regolari e corrispondenti a circa $7,35\ \text{\AA}$, sul filare $h\ 1\ 1$ una successione irregolare con intervalli corrispondenti a circa $44,10\ \text{\AA}$ e circa $8,82\ \text{\AA}$, sul filare $h\ 1\ 2$ una successione irregolare con inter-

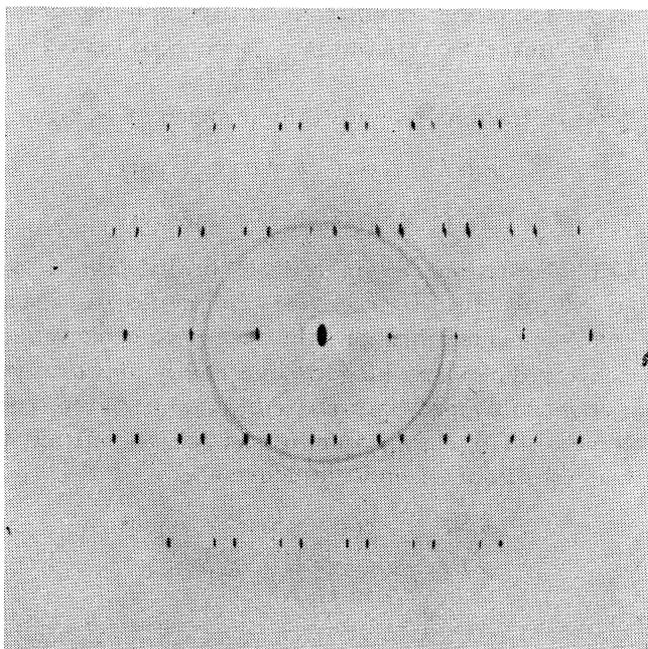


Fig. 2. - Rad. $\text{CuK}\alpha$ - Asse $[010]$ - Strato equatoriale - Cristallo geminato.

valli corrispondenti a circa $22,05\ \text{\AA}$ e circa $11,02\ \text{\AA}$, sul filare $h\ 1\ 3$ una successione regolare con intervalli di circa $14,70\ \text{\AA}$. Nei successivi filari si ripete una situazione analoga a quella ora descritta.

Abbiamo preso in particolare considerazione la presenza di questi geminati, studiandone a fondo le caratteristiche morfologiche e strutturali, in quanto che gli Autori precedentemente citati segnalano la presenza in alcuni cristalli da loro esaminati di un parametro di $44,1\ \text{\AA}$ (tre volte il valore normale del parametro sul loro asse $[001]$), che troverebbe conferma nell'andamento delle diffrazioni presenti nel diffrattogramma fig. 3, qualora non si ammettesse la geminazione da noi segnalata.

SPETTRO DI POLVERE. - Si riporta nella Tabella II, per le utilizzazioni diagnostiche, lo spettro di polvere indicizzato del dietilditiocarbammato di Pb. Le distanze segnate con asterisco corrispondono a picchi di diffrazione allargati.

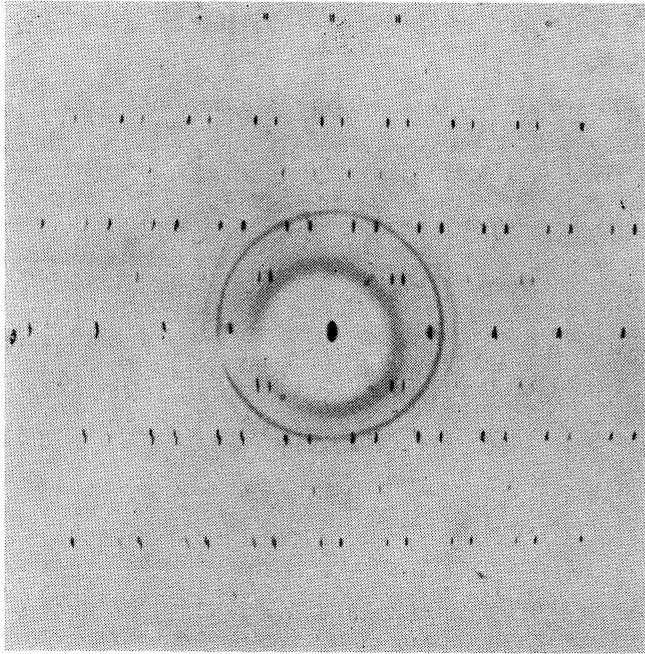


Fig. 3. - Rad. $\text{CuK}\alpha$ - Asse $[010]$ - I° strato - Cristallo geminato.

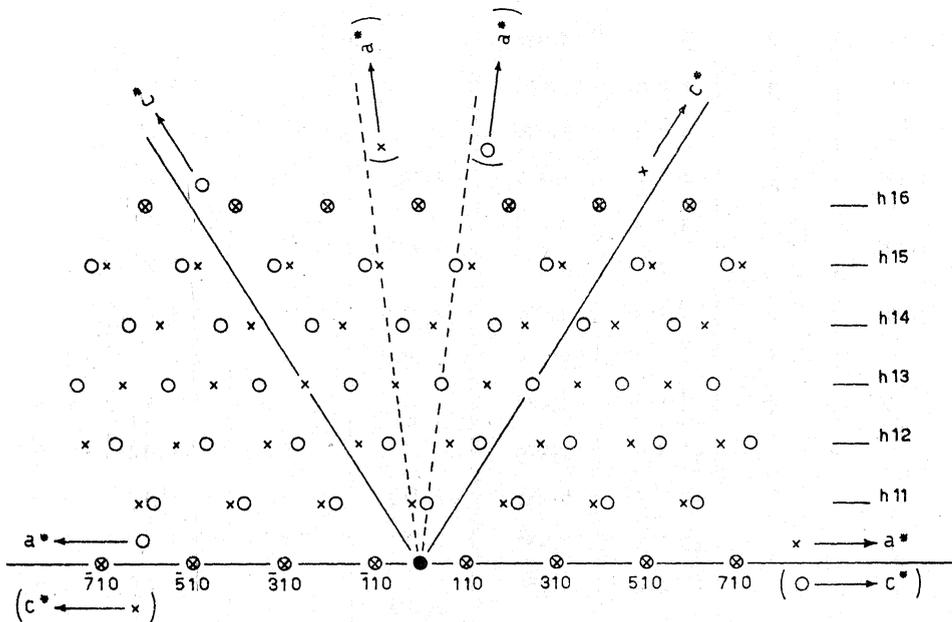


Fig. 4. - Interpretazione del diffrattogramma figura 3.

Sono segnati gli assi a^* e c^* per i due gemelli (distinti con crocette e cerchietti) secondo la nostra orientazione e secondo quella di [4] (fra parentesi). Gli indici lungo l'asse a^* si riferiscono alle sole crocette.

TABELLA II.

Diffratometro Philips. Contatore proporzionale. Rad. CuK α .

d_{oss}	I/I_{max}	$h k l$	d_{calc}	d_{oss}	I/I_{max}	$h k l$	d_{calc}
9,20	100	1 1 0	9,191	2,860	5	5 1 0	2,851
7,35	31	2 0 0	7,346	2,743	7	$\left. \begin{array}{l} \bar{2} 2 3 \\ \bar{2} 4 1 \end{array} \right\}$	2,747
5,90	5	0 2 0	5,890				2,740
5,43	6	1 1 1	5,424	2,718	4	2 2 2	2,712
4,96	3	$\bar{3}$ 1 1	4,962	2,651	4	$\left. \begin{array}{l} \bar{4} 2 3 \\ 1 3 2 \end{array} \right\}$	2,649
4,66	4	$\bar{2}$ 0 2	4,650				2,646
4,60	19	2 2 0	4,595	2,564	4	3 1 2	2,559
4,53	17	3 1 0	4,522	2,487	7	$\bar{2}$ 4 2	2,488
4,27	11	$\bar{1}$ 1 2	4,273	2,459	3	1 1 3	2,458
4,15	6	0 0 2	4,147	2,407	2	$\left. \begin{array}{l} \bar{4} 4 1 \\ 0 4 2 \end{array} \right\}$	2,401
4,04	8	$\bar{3}$ 1 2	4,036				2,401
3,80	9	1 3 0	3,794	2,361*	2	$\left. \begin{array}{l} \bar{1} 3 3 \\ 5 3 0 \end{array} \right\}$	2,374
3,75	8	$\bar{4}$ 0 2	3,742				2,353
3,68	4	4 0 0	3,673	2,327*	7	$\left. \begin{array}{l} 1 5 0 \\ \bar{4} 0 4 \end{array} \right\}$	2,326
3,65	8	$\bar{2}$ 2 2	3,650				2,325
3,43	9	1 1 2	3,426	2,305	5	$\bar{4}$ 4 2	2,315
3,40*	4	$\left. \begin{array}{l} 3 1 1 \\ 0 2 2 \end{array} \right\}$	3,405	2,298	5	$\left. \begin{array}{l} 4 4 0 \\ \bar{6} 2 3 \end{array} \right\}$	2,298
		$\bar{3}$ 3 1	3,391				2,297
3,19	2	$\bar{3}$ 3 1	3,190	2,282	1	$\bar{1}$ 5 1	2,284
3,16	8	$\bar{4}$ 2 2	3,159	2,270	2	4 0 2	2,275
3,09	6	$\bar{5}$ 1 2	3,085	2,261	1	$\left. \begin{array}{l} \bar{7} 1 1 \\ 6 2 0 \end{array} \right\}$	2,262
3,06	9	$\left. \begin{array}{l} 3 3 0 \\ 2 0 2 \end{array} \right\}$	3,064				2,261
		$\left. \begin{array}{l} \bar{3} 3 0 \\ 2 0 2 \end{array} \right\}$	3,055	2,222			
2,99	4	$\bar{3}$ 1 3	2,998	2,187	2	3 3 2	2,181
		$\bar{1}$ 3 2	2,982	2,166	3	$\left. \begin{array}{l} \bar{4} 2 4 \\ \bar{1} 1 4 \end{array} \right\}$	2,163
0 4 0	2,945	2,162					
2,89*	3	$\bar{1}$ 1 3	2,888	2,144	2	$\bar{6}$ 0 4	2,148

BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. BONATTI, *Su alcune formule di ottica cristallografica*, « Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem. », L (1942).
- [2] J. F. NYE, *Physical properties of crystals*, Clarendon Press, Oxford (1960).
- [3] G. D. THORN e R. A. LUDWIG, *The dithiocarbamates and related compounds*, Elsevier, Amsterdam (1962).
- [4] G. S. ZDANOV, Z. V. ZVONKOVA e N. V. RANNEV, *An x-ray structural study of lead diethyl-dithiocarbamate*, « Kristallografiya », I, 514 (1956).