
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARCO FRANZINI, LORENZO SCHIAFFINO

Pseudosimmetria per geminazione nei cristalli di bis(N, N-Dietilditiocarbammató)-Nickel(II)

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.6, p.
670–675.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_6_670_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/>

Le misure goniometriche eseguite principalmente su cristalli geminati hanno fornito i seguenti risultati:

$$\begin{array}{ll} \text{Sistema: Monoclinio} & \text{Classe: Prismatica — } 2/m \\ a : b : c = 1,005 : 1 : 0,533 & \beta = 95^\circ 41' \\ p_0 : q_0 : r_0 = 0,530 : 0,530 : 1 & \mu = 84^\circ 19' \\ r_2 : p_2 : q_2 = 1,885 : 1,000 : 1 & \\ p'_0 = 0,533 & q'_0 = 0,533 \quad x'_0 = 0,0995 \end{array}$$

Forme	Φ		ρ		Φ_2 calcol.	$\rho_2 = B$ calcol.	C calcol.	A calcol.
	osserv.	calcol.	osserv.	calcol.				
001		90° 00'	5° 41'*		84° 19'	90° 00'	84° 19'	0° 00'
110	45° 00'*		90° 09'	90° 00'	0° 00'	45° 00'	45° 00'	85° 59'
011	10° 43'	10° 36'	28° 20'	28° 25'	84° 19'	62° 07'	84° 59'	27° 53'
021	5° 12'	5° 20'	47° 06'	46° 57'	84° 19'	43° 10'	86° 06'	46° 50'
$\bar{2}01$	— 89° 54'	— 90° 00'	44° 02'*		133° 43'	90° 00'	134° 02'	49° 43'
$\bar{1}11$	— 39° 52'	— 38° 48'	34° 30'	34° 22'	113° 12'	63° 54'	110° 43'	38° 50'

Lo studio a raggi X, eseguito sia su monocristalli che su individui poligeminati, da buona conferma dell'interpretazione morfologica, fornendo i seguenti dati:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 11,58_5 \pm 0,014 \text{ \AA} & a_0 : b_0 : c_0 = 1,005 : 1 : 0,535 \\ b_0 = 11,52_8 \pm 0,014 \text{ \AA} & \beta = 95^\circ 45' \pm 15' \\ c_0 = 6,17_3 \pm 0,008 \text{ \AA} & \text{Gruppo spaziale } P 2_1/a \end{array}$$

È stato inoltre eseguito uno spettro di polvere al diffrattometro Philips Norelco (Geiger counter, Rad. $\text{CuK}\alpha$, Filtro Ni) che ha mostrato la serie di distanze reticolari elencate in Tabella I.

I cristalli di dietilditiocarbammato di Ni si presentano ad un esame in luce naturale, fortemente colorati in bruno scuro con lucentezza resinosa. Un esame al tavolo universale su frammenti molto piccoli di cristalli ha permesso di determinare le seguenti caratteristiche ottiche:

$$\begin{array}{l} Y = b \quad , \quad Z : c = -28^\circ \pm 2^\circ \\ Y = Z = \text{verde oliva scuro} \quad X = \text{rosso rubino} \quad 2V_\alpha = 40^\circ \pm 3^\circ \end{array}$$

La misura degli indici di rifrazione è stata eseguita per confronto con liquidi ad indice noto adottando particolari tecniche sia per l'elevato valore dell'indice γ che per la facile solubilità del composto nei liquidi organici.

Il valore di α è stato ottenuto per confronto con una soluzione di 1-cloronaftalina + 1-bromonaftalina saturata con dietilditiocarbammato di Ni per impedire la dissoluzione del cristallo nel corso della misura.

TABELLA I.

hkl	d_{calc}	d_{oss}	I/I_0	hkl	d_{calc}	d_{oss}	I/I_0
1 1 0	8,15	8,15	100	$\bar{4}$ 1 1	2,646	2,635	5
0 0 1	6,14	6,14	75	1 2 2	2,588	2,592	10
0 1 1	5,42	5,42	50	2 0 2	2,603		
2 1 0	5,16	5,14	50	$\bar{3}$ 3 1	2,554	2,555	20
$\bar{1}$ 1 1	5,09	5,09	70	2 2 2	2,545		
1 1 1	4,75	4,75	25	$\frac{4}{3}$ 1 1	2,456	2,463	15
$\bar{2}$ 0 1	4,43	4,43	60	$\frac{4}{3}$ 2 1	2,458		
0 2 1	4,20	4,22	20	$\frac{4}{3}$ 1 2	2,469		
$\bar{2}$ 1 1	4,14	4,14	100	3 3 1	2,422	2,415	10
2 2 0	4,08	4,08	45	2 2 2	2,372	2,372	10
3 1 0	3,65	3,65	10	4 3 0	2,306	2,299	5
$\bar{2}$ 2 1	3,51	3,52	25	3 0 2	2,289		
$\bar{3}$ 1 1	3,277	3,275	45	5 1 0	2,261	2,265	8
2 2 1	3,290			3 1 2	2,245	2,245	10
$\frac{3}{2}$ 2 0	3,198	3,190	50	0 5 1	2,159	2,156	3
1 3 1	3,181			$\bar{4}$ 2 2	2,070	2,070	3
1 3 1	3,092	3,087	15	$\frac{5}{2}$ 1 1	2,057		
0 0 2	3,071			$\frac{5}{2}$ 2 1	2,084		
0 1 2	2,967			2,970	6	$\bar{2}$ 4 2	2,020
$\bar{3}$ 2 1	2,940	2,945	15	0 1 3	2,016		
$\bar{1}$ 1 2	2,945			4 0 2	2,003		
1 1 2	2,809	2,811	10	0 0 3	2,046		
$\frac{3}{2}$ 3 0	2,718	2,719	5	$\frac{5}{2}$ 3 0	1,978	1,970	3
4 0 1	2,718			4 4 1	1,977		
0 2 2	2,710			5 2 1	1,965		
				0 2 3	1,929	1,931	10
				6 1 0	1,896	1,899	10
				4 4 1	1,895		
				4 2 2	1,892		

Il valore di β è stato ottenuto ripetendo la stessa tecnica ma usando come liquido di confronto il diioduro di metilene.

I valori ottenuti sono:

$$\alpha = 1,630 \pm 0,003 \quad \beta = 1,738 \pm 0,003$$

Dai valori di α , β e $2V$ si calcola $\gamma = 1,754 \pm 0,005$.

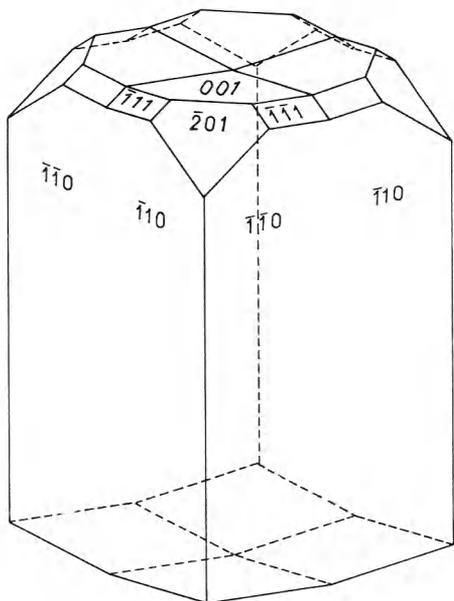


Fig. 1.

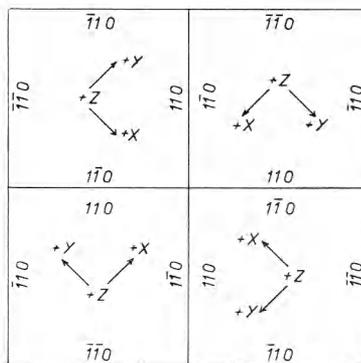


Fig. 2. – Orientazioni cristallografiche dei quattro elementi del geminato, sul piano normale a $[001]$.

Per rotazione di 180° intorno all'asse A_2 le X positive sono state portate convergenti al centro.

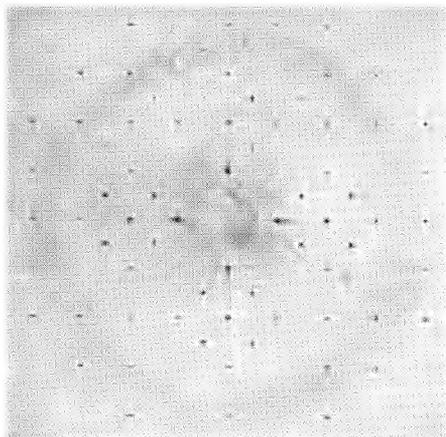


Fig. 3. – Spettro Buerger, equatore $[001]$, di un cristallo con geminazione multipla.

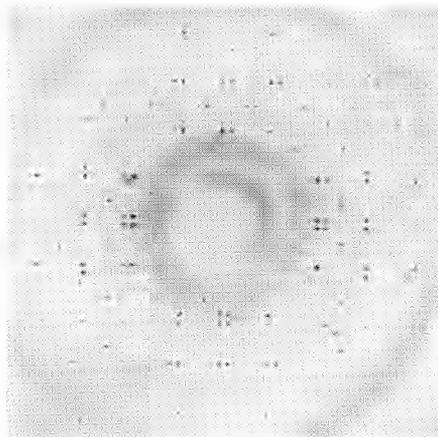


Fig. 4. – Spettro Buerger, 1° strato $[001]$, dello stesso cristallo di fig. 3.

I cristalli studiati si presentano quasi costantemente geminati sviluppando individui cristallini costituiti da quattro gemelli. Gli esami morfologico ed ottico mostrano che si tratta di un geminato normale con piano di geminazione (110) o $(\bar{1}\bar{1}0)$; le orientazioni dei singoli gemelli sono schematicamente rappresentate nella fig. n. 2. La possibilità di sviluppo della geminazione multipla pseudosimmetrica deriva dalla marcata simmetria pseudotetragonale del composto e in particolare dal fatto che l'angolo $(110) \wedge (\bar{1}\bar{1}0)$ è uguale a $90^{\circ}00' \pm 1'$. Questa notevole coincidenza cristallografica è verificabile con buona precisione osservando che le facce del pseudoprisma tetragonale forniscono al goniometro una singola immagine ben netta e quindi che le facce $(\bar{1}\bar{1}0)$ e $(\bar{1}\bar{1}0)$ appartenenti a due differenti gemelli giacciono sullo stesso piano.

Poiché l'angolo $(110) \wedge (\bar{1}\bar{1}0)$ è di 90° si ha

$$a \operatorname{sen} \beta = b \quad \text{e quindi} \quad a^* = b^*.$$

Uno spettro Buerger equatore secondo c ottenuto da un piccolissimo cristallo geminato, mostrando una serie di macchie assai nette e piccole disposte ai vertici di un reticolato quadrato assicura che effettivamente $a^* = b^*$ (fig. 3). Uno spettro Buerger primo strato eseguito sullo stesso cristallo con la medesima orientazione garantisce la presenza di tutti e quattro i gemelli (fig. n. 4).

Il geminato descritto si può formare facilmente per compressione portando a cristalli con geminazione polisintetica talvolta a lamelle incrociate per doppia geminazione secondo (110) e $(\bar{1}\bar{1}0)$.

La formazione di tale geminato può essere seguita al microscopio osservando un cristallo mentre viene compresso.

I geminati di accrescimento sono distinguibili da quelli originatisi per azioni meccaniche: nei primi il piano di unione del geminato è alquanto irregolare, mentre nei secondi si presenta sempre assai netto. Sulla base di questa distinzione non si è mai osservato un geminato di accrescimento polisintetico.

Il dietilditiocarbammato di Ni è stato studiato abbastanza recentemente da A. Vaciago e A. Fasana [4]. Questi Autori presentano, in una breve Nota, i dati cristallografici da loro misurati distinguendo tre forme di cristallizzazione una delle quali monoclinica e due tetragonali.

Le nostre ripetute cristallizzazioni non ci hanno mai portato alla formazione di cristalli non riportabili al tipo cristallografico ora descritto dove, attraverso geminazione multipla di forme monocline, si realizzano sia morfologicamente sia nei diffrattogrammi elementi di simmetria tetragonale.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] M. FRANZINI, *The crystal structure of nickelous xanthate*, « Zeit. Krist. » (in corso di stampa).
- [2] Bibliografia completa in M. FRANZINI, L. SCHIAFFINO, *Cristallografia e dati strutturali dello xantogenato di Cr*, « Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. », Serie A, vol. 69, 2, p. 342 (1962).
- [3] E. A. SHUGAN, V. L. LEVINA, π -Bonding in nickel diethyldithiocarbamate molecule, *Kristallografiya*, vol. 5, p. 257 (1960).
- [4] A. VACIAGO, A. FASANA, *Struttura cristallina e polimorfismo del bis (N, N-Dietilditiocarbammato)-Nichel(II)*, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, vol. 25, p. 528 (1958).