
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARCO FRANZINI, MIRELLA TROYSI

Ricerche cristallografiche sopra il dietilditiocarbammato di zinco

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.4, p. 653–657.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_4_653_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/>

Cristallografia. — *Ricerche cristallografiche sopra il dietilditiocarbammato di zinco*^(*). Nota di MARCO FRANZINI e MIRELLA TROYSI, presentata^(**) dal Corrisp. S. BONATTI.

SUMMARY. — Morphological and optical data and an indexed X-ray powder pattern for Zn-diethylditiocarbamate crystals are reported.

Nel corso delle ricerche già da tempo condotte nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa sopra composti metallici di sostanze organiche con solfo (xantogenati, ditiocarbammati, ecc.) allo scopo di perfezionare le nostre conoscenze sui legami metallo-solfo, è stato preso in esame il dietilditiocarbammato di zinco. Di questo sale è già stato eseguito lo studio strutturale completo da M. Bonamico, G. Mazzone, A. Vaciago e M. Zam-

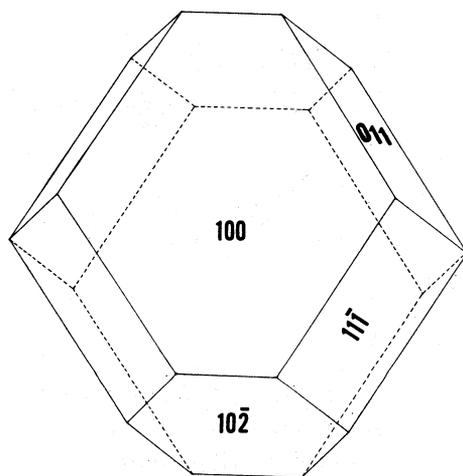


Fig. 1.

bonelli [1, 2], quindi le nostre ricerche si sono limitate allo studio cristallografico, morfologico ed ottico dei cristalli. L'interpretazione ottica data da S. H. Simonsen e Jack Wah Ho [5] è risultata inattendibile.

Del composto in esame sono riportati in letteratura [4, 5] i dati ottenuti da due spettri di polvere eseguiti su pellicola. Questi dati però non sono in buon accordo tra di loro né con i valori strutturali determinati da Bonamico e al. [2]. Riportiamo quindi un nuovo spettro di polvere eseguito con

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa. C.N.R., Centro Nazionale di Cristallografia, IV Sez., Pisa.

(**) Nella seduta del 16 aprile 1966.

diffratometro e indicizzato nella base dei parametri strutturali definiti dai suddetti Autori [2].

Il dietilditiocarbammato di zinco si ottiene come precipitato bianco per reazione in soluzione acquosa del dietilditiocarbammato di sodio con solfato di zinco. È solubile nei comuni solventi organici. Belle cristallizzazioni si ottengono per evaporazione da soluzioni in cloroformio.

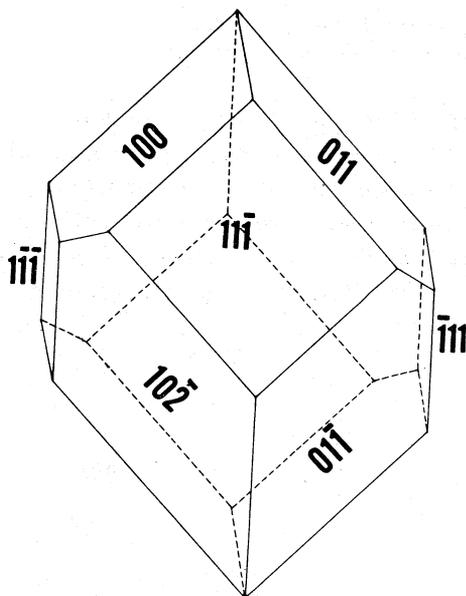


Fig. 2.

I cristalli hanno l'aspetto della fig. 1, pur presentando spesso un allungamento secondo l'asse $[010]$ assumendo abito prismatico.

Frequente e caratteristica la distorsione illustrata dalla fig. 2 con sviluppo di una delle coppie di facce della forma $\{\bar{1}11\}$ che assume l'aspetto di un pinacoidale limitato da spigoli pressoché isometrici e a circa 90° .

Sistema monoclinico - classe oloedrica.

Rapporto parametrico: $a : b : c = 0,9352 : 1 : 1,5315$; $\beta = 111^\circ 53'$.

Rapporto parametrico strutturale [2]: $0,9394 : 1 : 1,5343$; $\beta = 111^\circ 58'$.

Forme presenti: $\{100\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}02\}$.

I dati cristallografici ricavati per via morfologica sono in buono accordo con quelli strutturali.

Le costanti cristallografiche sono state inizialmente calcolate dai valori osservati degli angoli $(\bar{1}11) \wedge (\bar{1}\bar{1}1)$, $(10\bar{2}) \wedge (100)$, $(\bar{1}02) \wedge (\bar{1}11)$ e successivamente affinate con un programma di minimi quadrati utilizzando tutti i valori angolari.

lari osservati. L'ottima concordanza tra i valori angolari osservati e quelli calcolati convalida l'utilità del processo di affinamento.

ANGOLO	OSSERVATO	CALCOLATO
$(\bar{1}11) \widehat{(\bar{1}\bar{1}1)}$	84° 22'	84° 21'
$(10\bar{2}) \widehat{(100)}$	64° 20'	64° 19'
$(\bar{1}02) \widehat{(\bar{1}11)}$	49° 08'	49° 09'
$(100) \widehat{(11\bar{1})}$	53° 15'	53° 18'
$(0\bar{1}1) \widehat{(\bar{1}02)}$	67° 04'	67° 09'
$(\bar{1}11) \widehat{(01\bar{1})}$	63° 48'	63° 42'
$(100) \widehat{(0\bar{1}1)}$	77° 34'	77° 37'
$(011) \widehat{(\bar{1}11)}$	49° 11'	49° 05'

L'orientazione ottica dei cristalli di dietilditiocarbammato di zinco risulta la seguente:

$$Z = b \quad Y : c = + 7^\circ$$

si osserva inoltre una birifrazione media negativa con $2V$ piccolo e una fortissima dispersione degli indici che tuttavia non è accompagnata da alcuna sensibile dispersione di posizione dell'indicatrice ottica.

Misure di indice di rifrazione con il metodo della deviazione minima, utilizzando il prisma naturale formato dalle facce (100) e $(\bar{1}02)$, forniscono, data l'orientazione dell'indicatrice ottica, il valore di γ e un valore α' per una direzione di vibrazione contenuta nella sezione principale XY e facente con Y un angolo di 25° . Dai valori di γ e di α' si possono ricavare α e β , quando sia noto il $2V$, adottando le formule di S. Bonatti [3].

La forte dispersione degli indici ha consigliato di eseguire misure per diverse lunghezze d'onda. I parametri ottici misurati sono riportati nella seguente tabella:

λ	$2V$	γ	α'
680 μ	$3^\circ \pm 0,5^\circ$	$1,730 \pm 0,001$	$1,711 \pm 0,001$
589 »	$8,5^\circ$ »	1,742 »	1,724 »
480 »	$15,5^\circ$ »	1,767 »	1,750 »

da questi si calcola:

λ	α	β	γ	$\gamma-\alpha$
680 m μ	1,707 \pm 0,002	1,730 \pm 0,002	1,730 \pm 0,001	0,027
589 »	1,720 »	1,742 »	1,742 »	0,022
480 »	1,746 »	1,766 »	1,767 »	0,021

Lo spettro di polvere ai raggi X (diffrattometro Philips, contatore a scintillazione, radiazione CuK_α) è stato eseguito sia sul precipitato non ricristallizzato sia su polvere ottenuta macinando cristalli ben formati. I due spettri sono risultati identici nella posizione delle diffrazioni e solo leggermente differenti nei rapporti di intensità. Le intensità riportate nella seguente tabella sono riferite allo spettro eseguito sul precipitato.

d_{oss}	I/I _{max}	$h k l$	d_{calc}	d_{oss}	I/I _{max}	$h k l$	d_{calc}
9,25	13	1 0 0	9,29	3,261	4	$\bar{2}$ 1 2	3,265
8,73	100	0 1 1	8,72	3,246	5	$\bar{1}$ 2 4	3,243
7,55	12	0 0 2	7,58				
7,35	37	$\bar{1}$ 0 2	7,38			2 2 1	3,219
7,16	32	$\bar{1}$ 1 1	7,17	3,212+	4	0 3 2	3,218
6,99	10	1 1 0	7,00				
6,17	22	0 1 2	6,18			$\bar{3}$ 1 1	3,138
6,06	15	$\bar{1}$ 1 2	6,07	3,132+	7	1 2 3	3,134
5,026+	8	0 2 1	5,029	3,089	7	3 0 0	3,096
		1 0 2	5,026			0 2 4	3,090
4,788	8	$\bar{1}$ 1 3	4,791	3,038+	1	0 0 5	3,034
4,630	8	1 2 0	4,623			2 2 4	3,034
4,566	3	0 1 3	4,569				
4,402	14	2 1 2	4,415	3,002	4	$\bar{2}$ 1 5	3,005
4,250	25	2 1 0	4,258			1 1 4	2,999
4,086	1	$\bar{1}$ 0 4	4,086	2,972+	3	3 1 0	2,973
3,987	1	2 1 3	4,003	2,914+	3	0 1 5	2,918
				2,884	6	2 2 2	2,885
3,773	20	$\bar{1}$ 2 3	3,780			$\bar{3}$ 2 2	2,828
		2 1 1	3,776	2,826	13	2 3 0	2,822
3,646	10	1 2 2	3,657	2,762+	2	$\bar{3}$ 2 3	2,765
		2 2 1	3,645				
		1 1 3	3,641				
3,573	2	0 1 4	3,573	2,675+	8	$\bar{2}$ 0 6	2,681
3,505	5	2 2 0	3,502			3 2 0	2,677
						2 3 1	2,668
3,33 +	5	$\bar{1}$ 3 1	3,337	2,638	3	0 2 5	2,637
		3 0 2	3,336				
		1 3 0	3,319	2,598	3	$\bar{2}$ 1 6	2,600
						0 3 4	2,593

Sono indicate con + le diffrazioni che si presentano allargate e poco nette.

Gli indici delle diffrazioni sono stati ottenuti sulla base delle dimensioni della cella riportate in [2]. L'ottimo accordo fra distanze calcolate e osservate porta buona conferma ai dati di Bonamico e al. [2].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] BONAMICO M., DESSY G., MAZZONE G., MUGNOLI A., VACIAGO A. e ZAMBONELLI L., *Penta-coordinazione del rame e dello zinco bivalente nei dietilditiocarbammati di rame e di zinco*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 35, 338 (1963).
- [2] BONAMICO M., MAZZONE G., VACIAGO A. e ZAMBONELLI L., *Structural studies of metal Dithiocarbamates. The crystal and Molecular Structure of zinc diethyldithiocarbamate*, « Acta Cryst. », 19, 898 (1965).
- [3] BONATTI S., *Su alcune formule di ottica cristallografica*, « Atti della Soc. Tosc. di Sc. Nat., Memorie », 50 (1942).
- [4] MALISSA H. e KOLBE H., *Beitrage zum aufbaueiniger Metall-Carbamatverbindungen*, « Talanta », 8, 841 (1961).
- [5] SIMONSEN S. H. e JACK WAH HO, *The unit-cell dimensions and space group of zinc diethylditiocarbamate*, « Acta Cryst. », 6, 430 (1953).