
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIAN PIERO BERNARDINI, ALESSANDRO CATANI

**Raffinamento della struttura della covellina mediante
fotogrammi di polvere**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.2, p. 290–298.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_2_290_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/>

Mineralogia. — *Raffinamento della struttura della covellina mediante fotogrammi di polvere.* Nota di GIAN PIERO BERNARDINI e ALESSANDRO CATANI, presentata (*) dal Socio G. CAROBBI.

SUMMARY. — The crystal structure of covellite has been refined using powder photographs with a Debye camera. Oftedal's structural hypothesis has been confirmed and least squares refinement with 48 reflections yielded a reliability index of 10,4%. Small variations in the atomic positional parameters and fairly large ones in the thermal parameters were observed. The thermal parameter related to the copper atom in triangular coordination was found to be highly anisotropic.

The presence of disulfide groups has been evidenced and consequently a new formula for covellite has been proposed: $\text{Cu}_4(\text{S}_2)_2 \cdot 2\text{CuS}$.

INTRODUZIONE.

In relazione allo studio cristallografico della serie CuS (covellina) — CuSe (klockmannite) [Bernardini, 2], è stata intrapresa un'indagine strutturale di alcuni termini di tale serie.

La struttura della covellina è stata studiata dall'Oftedal [13] e successivamente dal Berry [3], il quale ha inoltre esaminato la klockmannite. Questo autore ha ammesso che i due composti fossero isostrutturali ottenendo i seguenti fattori di discrepanza: covellina $R = 22\%$, klockmannite $R = 46\%$.

Successivamente altri autori [Donnay, 5, 6; Taylor e Underwood, 18; Lippmann, 10] hanno dimostrato che i due composti non sono isostrutturali a causa della presenza di una superstruttura nella klockmannite, già intravista dall'Early [7] e dal Berry stesso.

In un precedente lavoro, eseguito con tecniche diffrattometriche e termiche, uno di noi ha individuato il passaggio da un tipo strutturale all'altro quando il 60-70 % delle posizioni reticolari dello zolfo nella struttura della covellina è occupato dal selenio. Per controllare il significato di tale discontinuità si imponeva la verifica dei due tipi strutturali ipotizzati, in quanto, nonostante la semplicità di formula, i due composti presentavano indici di discrepanza piuttosto elevati.

Questo esame è stato iniziato con il controllo della struttura della covellina.

PARTE SPERIMENTALE.

In un primo momento furono prese in esame lamelle di covellina naturale, provenienti da Alghero, Sardegna (campione n. 13904 del Museo dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze) e di queste furono effettuati

(*) Nella seduta del 10 febbraio 1968.

numerosi fotogrammi di cristallo rotante. Nonostante venissero usati cristalli molto piccoli (di spessori di poche decine di micron) si ottenevano sempre degli effetti di diffrazione diffusi e allungati. Ciò rivelava che le singole lamelle erano costituite da aggregati microcristallini. Una conferma di ciò si è potuta avere al microscopio in luce riflessa, dall'esame di sezioni lucide che consente di notare la presenza di numerosi individui, di spessori intorno ai 10 micron, in associazione subparallela (v. fig. 1).

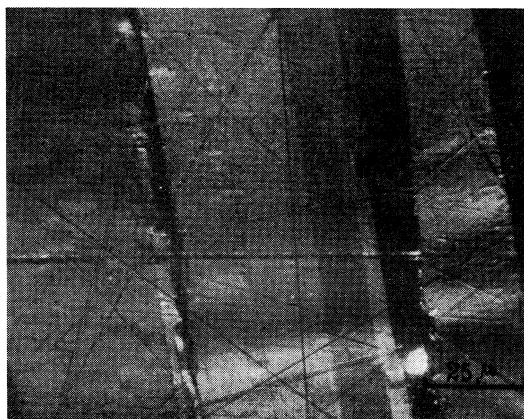


Fig. 1 – Microfotografia di un campione di covellina di Alghero, Sardegna (sezione parallela all'asse «c», Nicol +, immersione in olio, 500 × circa).

Risultava, pertanto, impossibile controllare la struttura della covellina con fotogrammi di cristallo singolo. Data l'elevata simmetria del gruppo di Laue (6/mm), è stato possibile effettuare il controllo mediante fotogrammi di polvere.

Le riprese fotografiche sono state condotte con una camera Debye, $\varnothing$ 114,6 mm., usando una polvere cristallina ottenuta sinteticamente, montata all'interno di un tubicino di Lindemann ($\varnothing$ esterno 0,3 mm.), e la radiazione filtrata $\text{CuK}\alpha$. La pellicola fotografica, su cui sono stati misurati i 2θ , è stata tarata con silicio metallico in polvere.

A partire dalle costanti reticolari della covellina fornite da Swanson, Fuyat e Ugrinic [17]: $a = 3,792$, $c = 16,344$, sono stati indicizzati cinquantadue riflessi (dei cinquantacinque osservati), che hanno permesso di calcolare, mediante più cicli di minimi quadrati le seguenti costanti reticolari: $a = 3,790 \pm 0,001$, $c = 16,340 \pm 0,004$. I calcoli sono stati eseguiti con un elaboratore di dati I.B.M. 1620, usando programmi scritti da Menchetti e al. [11], per le costanti reticolari, e nell'Istituto di Mineralogia di Perugia, per l'indicizzazione degli effetti di diffrazione. Nel corso di questi calcoli, tenendo conto dell'ipotesi strutturale dell'Oftedal, è stata confermata l'appartenenza della covellina al gruppo spaziale $P6_3/\text{mmc}$.

Nella Tabella I sono riportati, per le varie riflessioni, i valori delle distanze interplanari calcolati e osservati, gli indici e le intensità relative. Si può notare che per quattro riflessi l'indicizzazione è incerta.

TABELLA I.

Distanze interplanari calcolate e osservate e intensità relative.

$h\ k\ l$	d_c	d_o	I/I_o	$h\ k\ l$	d_c	d_o	I/I_o
0 0 2	8,17	8,15	7	0 2 11	1,1014	1,0999	12
0 0 4	4,08	4,09	2	0 1 14	1,0997		
0 1 0	3,28	3,29	11	1 2 7	1,0956	1,0940	15
0 1 1	3,218	3,210	19	0 3 0	1,0942		
0 1 2	3,046	3,042	61	1 2 8	1,0604	1,0598	14
0 1 3	2,811	2,813	100	0 1 15	1,0339	1,0338	3
0 0 6	2,723	2,722	63	1 2 9	1,0244	1,0250	2
0 1 5	2,316	2,317	9	0 3 6	1,0153	1,0146	9
0 1 6	2,095	2,094	7	1 1 14	0,9938	0,9941	3
0 0 8	2,042	2,040	6	1 2 10	0,9881	0,9875	4
0 1 7	1,902	1,893	95	0 1 16	0,9751	0,9746	2
1 1 0	1,895			1 2 11	0,9522	0,9521	4
0 1 8	1,734	1,732	40	0 2 14	0,9512		
0 2 1	1,633	1,634	4	2 2 0	0,9476	0,9473	11
0 2 2	1,609	1,609	8	1 3 1	0,9090	0,9090	2
0 2 3	1,571	1,570	19	1 3 2	0,9048	0,9051	5
1 1 6	1,555	1,553	49	2 2 6	0,8950	0,8951	9
0 1 10	1,4628	1,4616	5	0 2 16	0,8671	0,8667	2
1 1 8	1,3893	1,3874	6	2 2 8	0,8596	0,8602	1
0 1 11	1,3533	1,3546	8	1 2 14	0,8501	0,8506	9
0 2 7	1,3426	1,3406	6	1 3 7	0,8482	0,8480	6
0 2 8	1,2794	1,2772	11	1 3 8	0,8315	0,8321	8
1 2 1	1,2371	1,2360	3	0 4 1	0,8196	0,8194	3
1 2 2	1,2266	1,2253	5	0 0 20	0,8170	0,8172	1
1 2 3	1,2097	1,2082	9	0 4 3	0,8115	0,8120	2
0 1 13	1,1738	1,1730	2	0 3 14	0,7982	0,7986	2
0 0 14	1,1671	1,1683	2	1 3 10	0,7953	0,7958	3
0 2 10	1,1580	1,1575	2	0 2 18	0,7944	0,7935	3

La densità calcolata in base alle costanti reticolari trovate, per $Z = 6$, è di $4,69 \text{ gr.cm}^{-3}$, mentre i valori della densità misurata riportati da altri autori [Palache, Bermann e Frondel, 14; Ramdhor, 15] variano nell'intervallo: $4,60\text{--}4,76 \text{ gr.cm}^{-3}$.

Le intensità dei riflessi sono state misurate mediante un microdensitometro su quattro fotogrammi esposti per tempi diversi e corrette per i fattori di Lorentz – polarizzazione, molteplicità e assorbimento. La correzione per l'assorbimento è stata calcolata considerando il preparato come un cristallo cilindrico con $\mu_R = 0,47$.

RAFFINAMENTO.

Il confronto fra i fattori di struttura calcolati a partire dalle coordinate atomiche fornite dall'Oftedal, e successivamente confermate dal Berry, con quelli da noi osservati, escludendo i quattro riflessi per i quali l'indicizzazione era incerta, ha dato un indice di discrepanza del 35 %.

Si è quindi iniziato un affinamento mediante due serie di cicli di minimi quadrati. Nella prima serie si è usato un programma scritto da Albano e al.[1], per l'elaboratore di dati I.B.M. 1620, che risolve, con l'approssimazione dei blocchi diagonali, la matrice che raffina le coordinate atomiche e i fattori termici isotropi. Successivamente si è usato un programma scritto da Sgarlata [16] per l'elaboratore di dati Olivetti Elea 6001 ⁽¹⁾, che, minimizzando le differenze $F_o - F_c$ non pesate, raffina le coordinate atomiche e i fattori termici anisotropi mediante la risoluzione della matrice completa.

Chiaramente i dati sperimentali a disposizione non erano sufficienti per un affinamento anisotropo; tuttavia tale affinamento è stato effettuato allo scopo di ottenere delle informazioni, anche se solo qualitative, sulla possibile anisotropia di alcuni fattori termici. Infatti, al termine della prima serie di affinamento, si notava che il fattore termico di uno degli atomi di rame era dieci volte più elevato della media dei valori degli altri atomi. Questo comportamento anomalo faceva supporre che il fattore termico di quell'atomo potesse essere anisotropo. Ciò è stato confermato dal secondo affinamento al termine del quale si è ottenuto un R del 10,4 % sui quarantotto riflessi sicuramente indicizzati.

I fattori atomici di diffusione usati nel primo affinamento sono stati interpolati da una serie di valori ricavati dalle Tabelle Internazionali, mentre quelli per il secondo affinamento sono stati calcolati in base alla relazione:

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = A e^{\frac{a \sin^2 \theta}{\lambda^2}} + B e^{\frac{-b \sin^2 \theta}{\lambda^2}} + C.$$

I valori delle costanti A, B, C, a e b , relative agli atomi, sono stati ricavati da Moore [12].

(1) I calcoli con l'elaboratore di dati Olivetti Elea 6001 sono stati eseguiti al Centro di calcoli numerici dell'Università di Pavia.

Nella Tabella II sono riportate le coordinate atomiche e i fattori termici anisotropi con B_c semiasse dell'elissoide parallelo all'asse cristallografico « c » e con B_a perpendicolare. Si nota che il Cu(2) presenta una forte anisotropia mentre il Cu(1) e lo S(1) sono debolmente anisotropi. Il fattore termico di S(2) alla fine del secondo affinamento risultava negativo. Poiché un fattore termico negativo è fisicamente privo di significato, si è preferito assegnare a quest'atomo il fattore termico positivo che si otteneva dopo la prima serie di affinamento isotropo. La forte anisotropia del Cu(2) potrebbe essere interpretata anche ammettendo una coordinata « z », leggermente diversa in un gruppo spaziale a simmetria più bassa di quello adottato. D'altra parte, non permettendo la natura dei dati a disposizione una sicura scelta fra le alternative proposte, si è preferito conservare il gruppo spaziale a simmetria più elevata.

TABELLA II.

*Coordinate atomiche in frazioni dei lati della cella
e fattori termici anisotropi in Å².*

ATOMO	x	y	z	B_a	B_c
Cu ₁	0,333	0,666	0,107 (*)	1,14	0,96
Cu ₂	0,666	0,333	0,250	2,31	5,87
S ₁	0,000	0,000	0,060 (*)	0,35	0,21
S ₂	0,333	0,666	0,250	0,40	0,40

(*) Le deviazioni standard stimate per il Cu₁ e lo S₁ sono rispettivamente: $\sigma(z) = 0,001$ e $\sigma(z) = 0,002$.

Nella Tabella III sono riportati i fattori di struttura osservati e calcolati. Quelli contrassegnati da una freccetta sono i riflessi sovrapposti (v. anche Tabella I) per i quali i fattori di struttura osservati sono stati ricavati in base ai valori dei calcolati secondo le formule:

$$F_o' = \sqrt{\left(\frac{m_1 F_c'^2}{m_1 F_c'^2 + m_2 F_c''^2} \right) \frac{m_1 G_o'^2}{m_1}} \quad ; \quad F_o'' = \sqrt{\left(\frac{m_2 F_c''^2}{m_1 F_c'^2 + m_2 F_c''^2} \right) \frac{m_1 G_o'^2}{m_2}}$$

dove: F_o' e F_o'' sono i fattori ricavati per ognuno dei due riflessi sovrapposti, F_c' e F_c'' i fattori calcolati, m_1 e m_2 le rispettive molteplicità e G_o' il fattore osservato, calcolato secondo la molteplicità m_1 .

L'indice di discrepanza calcolato per tutti i riflessi osservati e indicizzati, compresi gli otto che danno luogo a sovrapposizioni, è del 12,04 %.

TABELLA III.

Fattori di struttura osservati e calcolati.

<i>h k l</i>	F _o	F _c	<i>h k l</i>	F _o	F _c	<i>h k l</i>	F _o	F _c
0 0 2	15,6	—16,6	0 2 5		21,3	1 1 16		33,3
0 0 4	16,7	—15,9	0 2 6		18,4	1 1 18		33,5
0 0 6	150,8	—150,8	0 2 7	43,9	46,6	1 2 0		—16,4
0 0 8	65,0	63,0	0 2 8	62,6	—64,8	1 2 1	22,0	22,5
0 0 10		—3,0	0 2 9		11,9	1 2 2	31,3	33,4
0 0 12		12,0	0 2 10	30,6	—31,6	1 2 3	41,2	47,1
0 0 14	67,3	—60,7	→ 0 2 11	42,6	—36,6	1 2 4		7,9
0 0 16		36,9	0 2 12		—10,7	1 2 5		—13,9
0 0 18		39,1	0 2 13		—25,9	1 2 6		12,3
0 0 20	44,4	37,8	→ 0 2 14	29,7	43,5	→ 1 2 7	34,6	—39,0
0 1 0	29,0	—35,7	0 2 15		25,2	1 2 8	56,0	—54,6
0 1 1	28,4	33,4	0 2 16	25,8	18,7	1 2 9	19,5	—7,3
0 1 2	53,5	59,9	0 2 17		18,1	1 2 10	30,5	—27,2
0 1 3	74,7	91,4	0 2 18	22,4	12,1	→ 1 2 11	18,8	27,6
0 1 4		11,8	→ 0 3 0	93,6	105,5	1 2 12		—9,3
0 1 5	27,3	—31,8	0 3 2		—1,3	1 2 13		22,5
0 1 6	28,1	26,9	0 3 4		—9,3	1 2 14	37,5	37,4
→ 0 1 7	49,8	—58,1	0 3 6	63,6	—69,6	1 2 15		—22,0
0 1 8	82,4	—81,5	0 3 8		23,1	1 3 0		—5,5
0 1 9		—18,8	0 3 10		—7,8	1 3 1	20,3	—18,5
0 1 10	37,4	—37,4	0 3 12		6,5	1 3 2	31,8	25,3
0 1 11	48,2	49,4	0 3 14	19,6	—31,4	1 3 3		—26,7
0 1 12		—12,5	0 4 0		—2,8	1 3 4		5,2
0 1 13	30,4	30,0	0 4 1	28,3	16,8	1 3 5		5,6
→ 0 1 14	61,9	51,7	0 4 2		22,4	1 3 6		5,4
0 1 15	38,4	—29,1	0 4 3	20,5	20,9	1 3 7	29,6	29,0
0 1 16	28,3	20,6	0 4 4		4,5	1 3 8	32,9	—41,0
0 1 17		—23,1	0 4 5		—3,4	1 3 9		2,3
0 1 18		12,4	→ 1 1 0	146,0	170,4	1 3 10	15,1	—21,3
0 1 19		—0,3	1 1 2		—9,5	2 2 0	98,5	87,9
0 1 20		—9,4	1 1 4		—15,5	2 2 2		0,8
0 2 0		—25,3	1 1 6	103,9	—107,4	2 2 4		—7,4
0 2 1	27,2	—25,7	1 1 8	42,8	44,5	2 2 6	58,6	—58,7
0 2 2	39,4	40,9	1 1 10		—4,8	2 2 8	20,4	17,2
0 2 3	64,1	—64,6	1 1 12		9,4	2 2 10		—8,3
0 2 4		9,8	1 1 14	34,5	—47,4			

DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA.

In fig. 2 è mostrata la disposizione degli atomi nella cella della covellina. Il rame presenta due tipi di coordinazione: una tetraedrica e una triangolare. Uno dei quattro atomi di zolfo posti ai vertici del tetraedro fa da ponte a due tetraedri e appartiene anche ai triangoli, coordinando cinque atomi di rame a formare una bipiramide trigonale. Gli altri tre zolfi formano legami S—S con i tetraedri adiacenti.

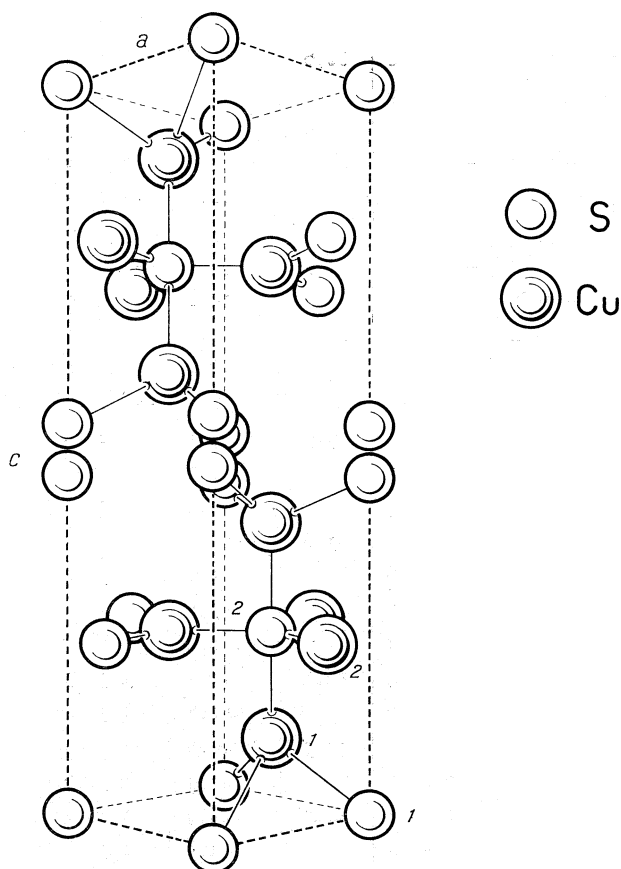


Fig. 2 - Disposizione degli atomi nella cella elementare della covellina.

Nella Tabella IV sono riportate le distanze e gli angoli di legame con le relative deviazioni standard. Come si può notare la distanza $S(1)-S(1)$ indica chiaramente che il legame fra questi due atomi è del tipo disolfuro. Nella Tabella V la distanza S—S da noi trovata è confrontata con quella di alcuni solfuri naturali [Elliott, 8; Bragg, 4]: Il valore trovato è perfettamente confrontabile anche con le distanze S—S di numerosi tiosali [Wyckoff, 19]. La distanza $Cu(1)-Cu(2)$ è di $3,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

TABELLA IV.
Distanze e angoli di legame.

ATOMI	Distanze (Å) e angoli (°)	σ
Cu ₁ —S ₁	2,32	0,01
Cu ₁ —S ₂	2,33	0,02
Cu ₂ —S ₂	2,18	0,00
S ₁ —S ₁	1,97	0,05
S ₁ —Cu ₁ —S ₁ '	109,7	0,7
S ₁ —Cu ₁ —S ₂	109,3	0,8
S ₂ —Cu ₂ —S ₂ '	120,0	0,0

La presenza del gruppo disolfuro nella struttura della covellina richiede che parte del rame sia monovalente e si deve ammettere, quindi, la presenza di due tipi di unità: una con il gruppo disolfuro e il rame monovalente in coordinazione tetraedrica, e l'altra con zolfo e rame bivalente in coordinazione triangolare. Dei sei atomi di zolfo contenuti nella cella elementare, quattro partecipano alla formazione del gruppo disolfuro, e, pertanto, la formula della covellina, per $Z = 6$, deve essere scritta: $\text{Cu}_4(\text{S}_2)_2 \cdot 2 \text{CuS}$. Un'analoga formulazione che tiene conto del gruppo disolfuro, era stata fornita dal Bragg.

TABELLA V.
Distanze di legame S—S in alcuni solfuri naturali.

MINERALE		S—S (Å)	
Pirite	FeS ₂	2,171	(Elliott, 8)
Marcassite	FeS ₂	2,210	(Wyckoff, 18)
Cattierite	CoS ₂	2,124	(Elliott, 8)
Vaesite	NiS ₂	2,065	(Elliott, 8)
Hauerite	MnS ₂	2,086	(Elliott, 8)
Covellina	CuS	1,97	

CONCLUSIONI.

Nel presente lavoro è stata raffinata la struttura della covellina mediante fotogrammi di polvere, allo scopo di controllare strutturalmente la discontinuità osservata nelle relazioni cristallografiche della serie CuS—CuSe.

Il raffinamento ha portato a un $R = 10,4\%$ confermando la validità della struttura dell'Oftedal, alla quale sono state apportate piccole variazioni nelle coordinate atomiche e notevoli variazioni nei fattori termici, uno dei quali è risultato fortemente anisotropo.

È stata, inoltre, messa in evidenza la presenza del gruppo disolfuro e, conseguentemente, è stata assegnata alla covellina una nuova formula cristallografica: $\text{Cu}_4(\text{S}_2)_2 \cdot 2 \text{CuS}$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALBANO V., BELLON P. L., POMPA F. e SCATTURIN V., *Programmi cristallografici per l'elaboratore I.B.M. 1620*. Nota IV: *Affinamento di una struttura cristallina col metodo dei minimi quadrati*, « Ric. Sc. », 3A, 1067 (1963).
- [2] BERNARDINI G. P., *Studio diffrattometrico e pirosintetico della serie CuS - CuSe*, « Period. Min. », 35, 897 (1966).
- [3] BERRY L. G., *The crystal structure of covellite CuS and klockmannite CuSe*, « Am. Miner. », 39, 504 (1954).
- [4] BRAGG L., *Crystal structures of minerals*, Bell and Sons, London (1965).
- [5] DONNAY G., *Sulfides, selenides and tellurides*, « Ann. Rept. Geophys. Lab. Carn. Inst. of Washington », Year Book 54 (1955).
- [6] DONNAY G., *Klockmannite*, « Ann. Rept. Geophys. Lab. Carn. Inst. of Washington », Year Book 55 (1956).
- [7] EARLY J. W., *Studies of natural and artificial selenides*, I: *Klockmannite CuSe*, « Am. Miner. », 34, 435 (1949).
- [8] ELLIOTT N., *Interatomic distances in FeS₂, CoS₂, and NiS₂*, « Jour. Chem. Phys. », 33, 903 (1960).
- [9] « International Tables for X-ray crystallography », vol. III, Kynoch Press, Birmingham (1962).
- [10] LIPPMANN F., *Zur Deutung der Ueberstruktur des Klockmannits CuSe*, « Neues Jahr. f. Miner. », Monat. 1962, 99.
- [11] MENCHETTI S. e FUSI A., *Un programma per il calcolo delle costanti reticolari e dei relativi errori a partire dai dati diffrattometrici*, « Ric. Sc. », 36, 1375 (1966).
- [12] MOORE F. H., *Analytic constants for atomic scattering factors*, « Acta Crystall. », 16, 1169 (1963).
- [13] OFTEDAL I., *Die Kristallstruktur des Covellins CuS*, « Zeit. Krist. », 83, 9 (1932).
- [14] PALACHE, C., BERMAN H. e FRONDEL C., *The system of Mineralogy*, vol. I, Wiley and Sons, London (1946).
- [15] RAMDHOR P., *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*, « Akad. Verlag », Berlin (1960).
- [16] SGARLATA F., *Cenni di un programma per l'affinamento di strutture cristalline con il metodo dei minimi quadrati*, « Period. Min. », 34, 401 (1965).
- [17] SWANSON H. E., FUYAT R. K., e UGRINIC G. M., *Standard X-ray diffraction powder patterns*, « N.B.S. Circular 539 », vol. IV (1955).
- [18] TAYLOR C. A. e UNDERWOOD F. A., *A twinning interpretation of superlattice reflexions in X-ray photograph of synthetic klockmannite CuSe*, « Acta Crystall. », 13, 361 (1960).
- [19] WYCKOFF W. G., *Crystal structures*, « Interscience Publisher », London (1965).