

FEDERICO BEDARIDA, FRANCA CIMMINO (*)

ALCUNE PARTICOLARITÀ DI CRESCITA
DELLO ZOLFO ROMBICO
DA SOLUZIONE DI TETRACLORURO DI CARBONIO

RIASSUNTO. — Si è controllata la crescita di zolfo rombico da soluzione di tetracloruro di carbonio. Si è constatato che la crescita del soluto è in questo caso fortemente influenzata dalla presenza del solvente. Le forme ottenute si sono interpretate con la teoria della Periodic Bond Chain.

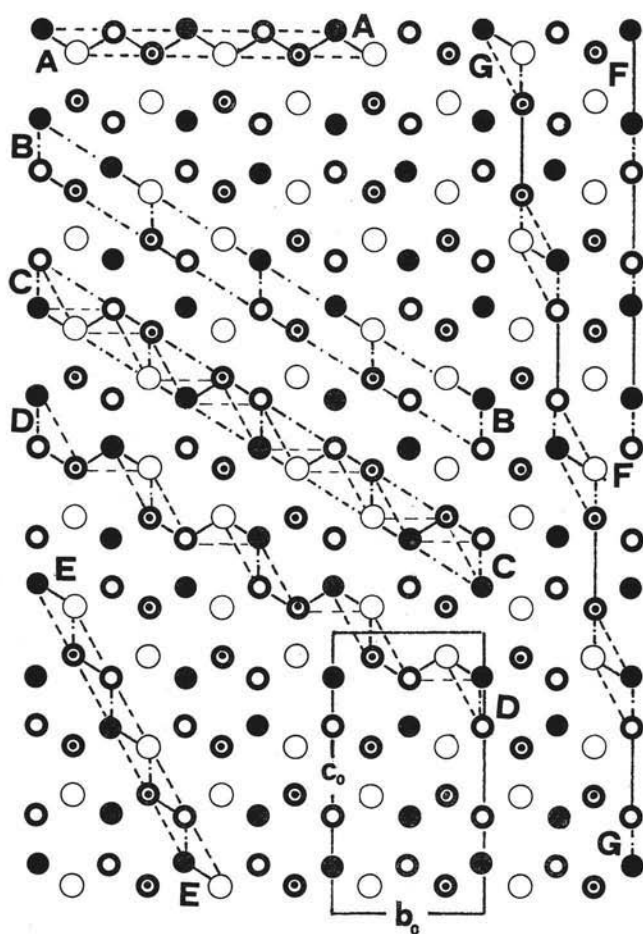
ABSTRACT. — The growth of orthorhombic sulphur from a carbon tetrachloride solution has been studied. The growth of the sulphur crystals seems to be strongly influenced by the presence of the carbon tetrachloride molecules. The morphologies obtained are explained by the Periodic Bond Chain theory.

Introduzione.

Un cristallo che cresce da una soluzione è sempre fortemente condizionato dalla presenza del solvente. Questo viene riportato da tutti i testi che si occupano di crescita. Ma l'informazione di solito finisce a questo punto. A quanto si conosce, fino a oggi il problema non è stato affrontato sistematicamente nè da un punto di vista sperimentale, nè da un punto di vista teorico. Sipiaghin (1972) ha fatto dei controlli sperimentali sulla velocità di crescita dei cristalli in soluzioni acquose a diverse temperature ottenendo un diagramma con un massimo nell'intorno della temperatura di 38°C alla pressione di una atmosfera. Anche in questo Istituto (1968) è stato controllato un fenomeno del genere lavorando con soluzioni acquose di KCl. L'esperi-

(*) Istituto di Mineralogia dell'Università, Palazzo delle Scienze, C. Europa 30 - 16100 Genova.

Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.



- centro di molecola S_8 a quote 0 e 1
 - ⊙ centro di molecola S_8 a quota $3/4$
 - centro di molecola S_8 a quota $1/2$
 - centro di molecola S_8 a quota $1/4$
 - legame a ————— legame d
 - - - - - legame b - . - - - - legame e
 - - - - - legame c ———— legame f
- (da Hartman P. (1953) - Thesis Groningen).

Fig. 1. — Proiezione della struttura dello zolfo sulla faccia (100).

mento di Sipiaghin si è dimostrato difficilmente riproducibile secondo quanto ha asserito Chernov durante l'ultimo congresso sulla crescita dei cristalli (ICCG-4) a Tokyo (24-29 Marzo 1974).

Questo soltanto per accennare alla difficoltà e complessità del problema.

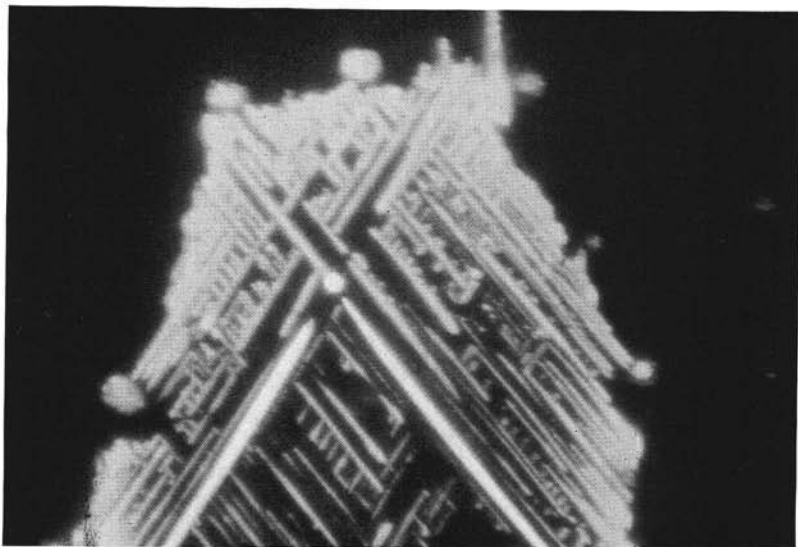


Fig. 2. — Dendriti con rami a 64° . $660\times$.

Osservazioni sperimentali.

E' nota la possibilità di far crescere cristalli di zolfo rombico da una soluzione di tetracloruro di carbonio. Nel nostro caso si tratta certamente di zolfo rombico: il controllo è stato eseguito con i raggi X. Si formano dendriti o piastrine molto piccole che, se lasciate crescere indisturbate, possono assumere l'aspetto di cristalli ben formati.

Le piastrine possono avere forma rettangolare o rombica. Si sono anche ottenuti piccoli cristalli di forma sferica. Controlli ottici eseguiti hanno permesso di determinare che il piano di sviluppo di dendriti e piastrine è il piano (100). Le dendriti controllate sono di due tipi: con rami a 64° e sviluppo secondo le direzioni $\langle 031 \rangle$, con rami a 90° e sviluppo maggiore in direzione [001].



Fig. 3. — Dendriti con rami a 64° . $660\times$.

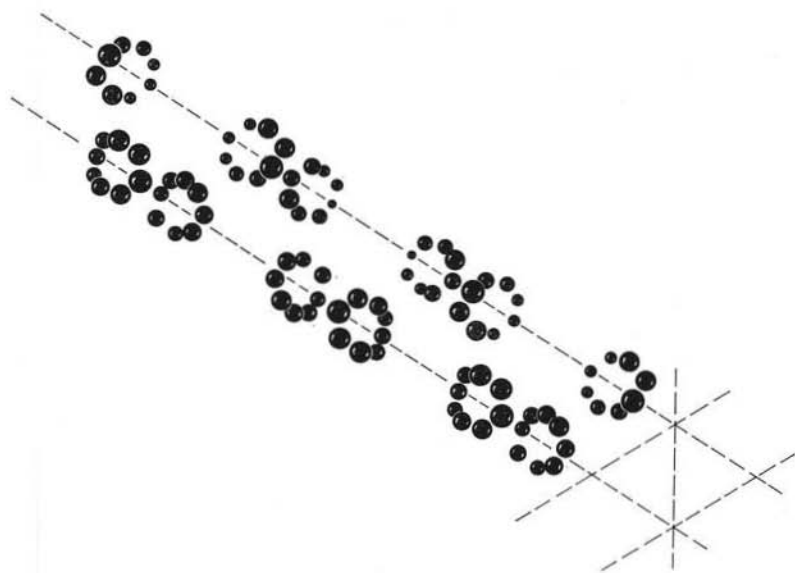


Fig. 4. — Schema della disposizione degli anelli dello zolfo nelle direzioni $\langle 031 \rangle$.

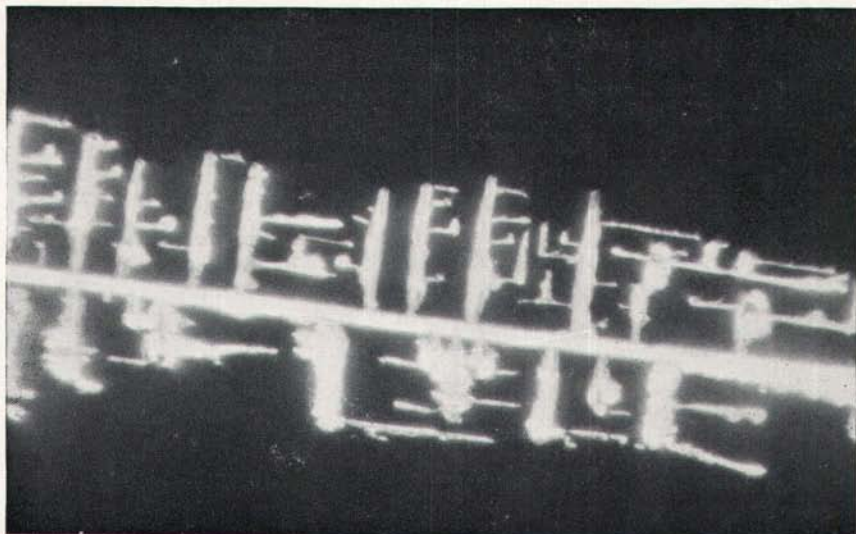


Fig. 5. — Dendrite con rami a 90° (200 ingr. lin.).

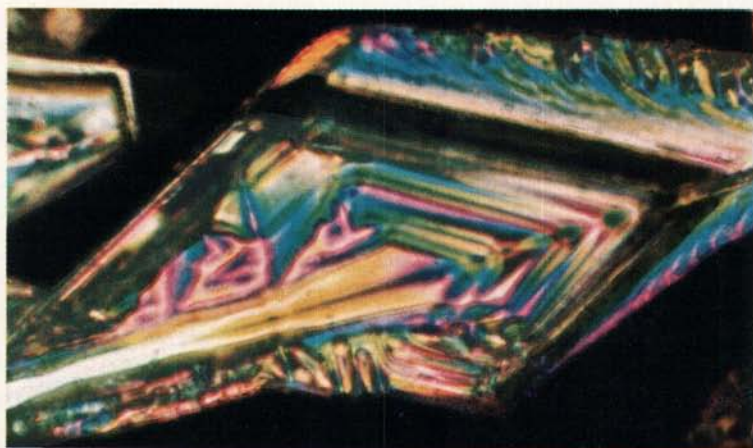


Fig. 6. — Piastrina a forma di losanga. (Nicols incr. 660 ingr. lin.).

Una prima anomalia si ha perchè la forma $\{100\}$ è l'ultima per importanza delle forme F' secondo la classificazione di Hartman, prece-

duta dalle forme F $\{111\}$, $\{113\}$, $\{011\}$, $\{001\}$, $\{101\}$, $\{010\}$ ed è anche ultima per importanza nelle classificazioni precedenti fatte da Niggli (1923) e da Donnay e Harker (1937).

La seconda anomalia è costituita dal fatto che le piastrine rettangolari hanno allungamento negativo, diversamente da quello che riportano i testi per lo zolfo rombico che dovrebbe avere allungamento positivo.

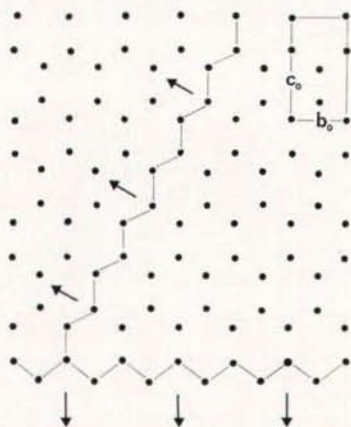


Fig. 7. — Schema strutturale di piastrina che cresce per sovrapposizione di strati. Si sono schematizzati i profili degli strati e segnate le direzioni di crescita e i lati sul piano della cella elementare.

Tutte le forme cristalline che si sono ottenute sperimentalmente si possono interpretare in termini della teoria della Periodic Bond Chain (PBC) di Hartman e Perdok (1955). Si è controllata la distribuzione delle PBC sulla faccia (100) riportate dalla tesi di Hartman (1953) (fig. 1) che sono chiamate A, B, C, D, E, F, G. Quali sono importanti in questo caso? Praticamente quasi tutte, ma soprattutto la B, la C e la D, perchè con grande frequenza si ha la formazione di dendriti formanti tra i rami un angolo di 64° (figg. 2 e 3). Difatti se noi consideriamo le direzioni simmetriche delle B, C e D di fig. 1 rispetto al piano di simmetria (010), i due rami fanno tra loro un angolo di 64° . Perchè si formano così frequentemente queste dendriti

nelle direzioni $\langle 031 \rangle$? La spiegazione più plausibile sta nel confronto tra le dimensioni della molecola del solvente e la distanza maggiore tra anelli di zolfo nelle direzioni $\langle 031 \rangle$ (fig. 4), che sono grandezze dello stesso ordine. In altre parole nell'intervallo che vale 7.57 \AA tra due anelli di zolfo in una direzione $\langle 031 \rangle$ la molecola di CCl_4 di circa 6 \AA di ingombro (il valore approssimato dipende dalla variabilità di

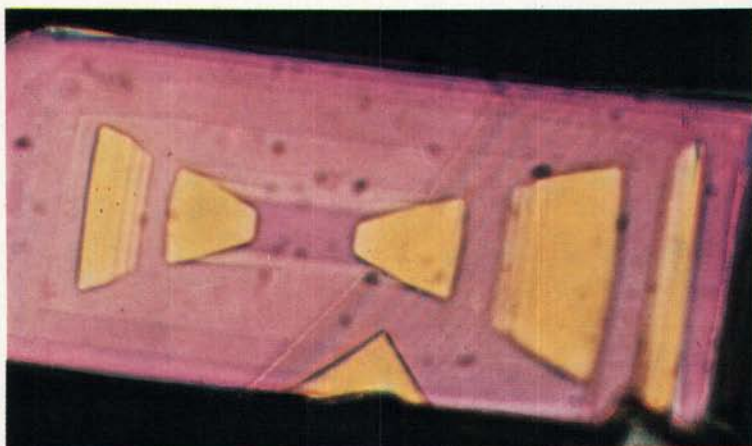


Fig. 8. — Strati di crescita molto sottili su una piastrina non perfettamente piatta di zolfo. La crescita sta avvenendo come è stato schematizzato in Fig. 7. (Nicols iner. $660 \times$).

interazione con le altre molecole di CCl_4 e con lo zolfo) può interpersi favorendo la formazione delle catene di legame di tipo B, C e D di fig. 1. Si sono formate anche dendriti con rami a 90° con il ramo più lungo nella direzione $[001]$. Il meccanismo di formazione di questo ramo è analogo a quello delle dendriti precedenti (fig. 5).

Le forme cristalline a losanga possono prodursi singolarmente o anche durante la crescita delle dendriti con il ramo principale nella direzione $[001]$ che viene ad avere la direzione della diagonale lunga della losanga (fig. 6). Bisogna rilevare che il perimetro delle forme a losanga (o se si vuole a piumetta) è nella direzione $\langle 011 \rangle$ che costituisce il profilo vicinale di crescita (se così si può dire) e ha la dire-

zione della PBC E. Le costole interne della piumetta che costituiscono anche un bell'esempio di crescita ritmica, tipica della crescita da soluzioni, sono invece disposte nelle direzioni delle dendriti a 64° e cioè hanno la direzione delle PBC B, C e D.

Si sono formati anche dei cristalli molto esili a piastrina, in alcuni casi questi cristalli sono piatti e molto sottili, in altri si presentano piramidati. La piastrina vera, cioè il cristallo piatto e liscio, cre-

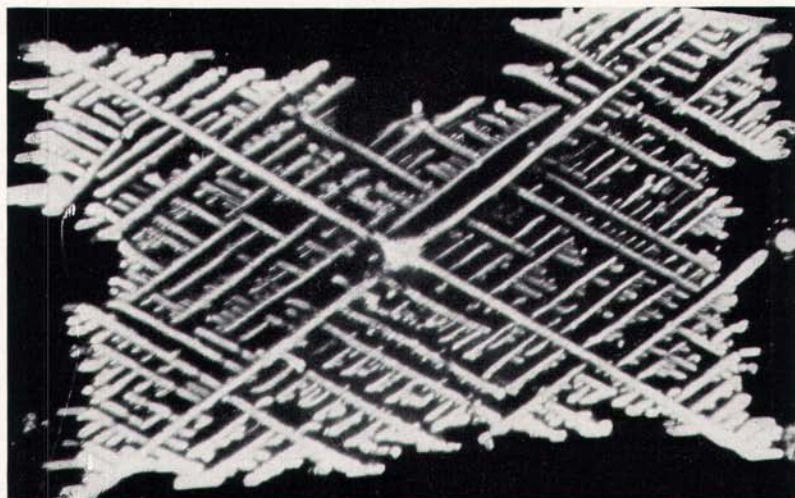


Fig. 9. — Dendrite che si sta trasformando in piastrina per riempimento. $360\times$.

sce per sovrapposizione di strati. Qui bisogna tenere presente che la « slice » di cui parla Hartman nella sua teoria è parallela alla faccia (100) e ha spessore d_{400} (fig. 7). Solo le direzioni $\langle 011 \rangle$ e $[010]$ sono PBC possibili ed è proprio in queste direzioni che si trovano gli spigoli degli strati elementari di crescita (fig. 8). Spesso le piastrine nell'evolversi della crescita non rimangono piatte, ma sono diventate piccole piramidi (in realtà non sono piramidi, ma combinazioni di due prismi di tipo $\{h0l\}$ e $\{hk0\}$ quest'ultimo a gradinata).

La piastrina può anche crescere come seconda fase di riempimento di una dendrite (fig. 9). Tra i rami della dendrite di questa fotografia esiste già un sottilissimo velo di zolfo (la cui esistenza è stata con-

trollata otticamente) e la piastrina è già delineata con le proporzioni tipiche tra i lati. Nel caso delle piastrine a piramide con le facce a

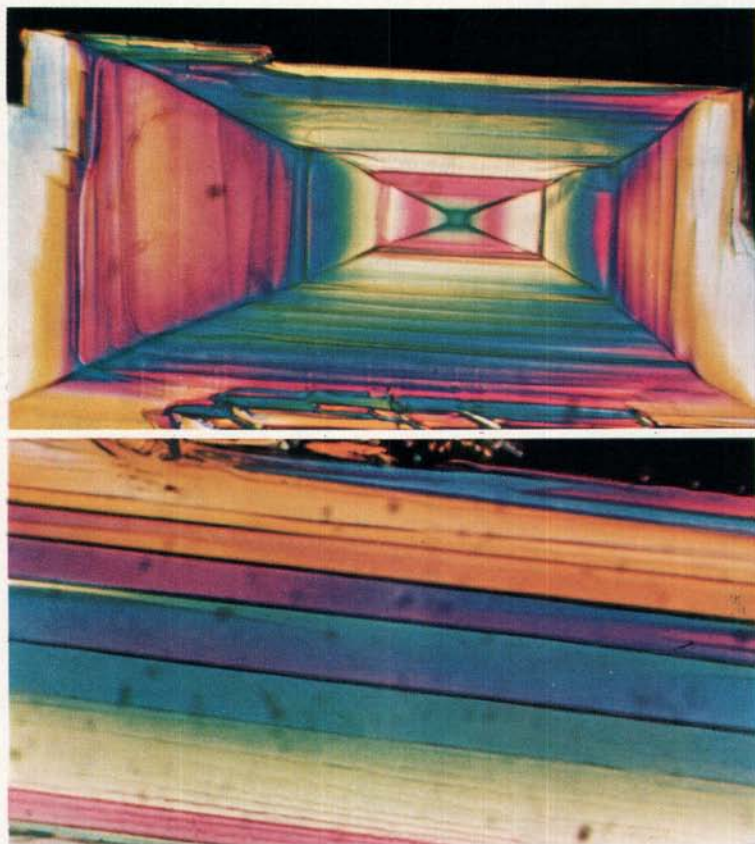


Fig. 10 (*sopra*). — Piastrina cresciuta come combinazione di prismi $\{h01\}$ e $\{hk0\}$, quest'ultimo a gradinata. (Nicols iner. 260 \times).

Fig. 11 (*sotto*). — Strati di crescita. (Nicols iner. 660 \times).

gradinata, sfruttando i colori di interferenza, si sono anche misurati lo spessore dei gradini (pochi decimi di μ) e l'altezza delle piramidi che sono risultate molto piatte (figg. 10 e 11).

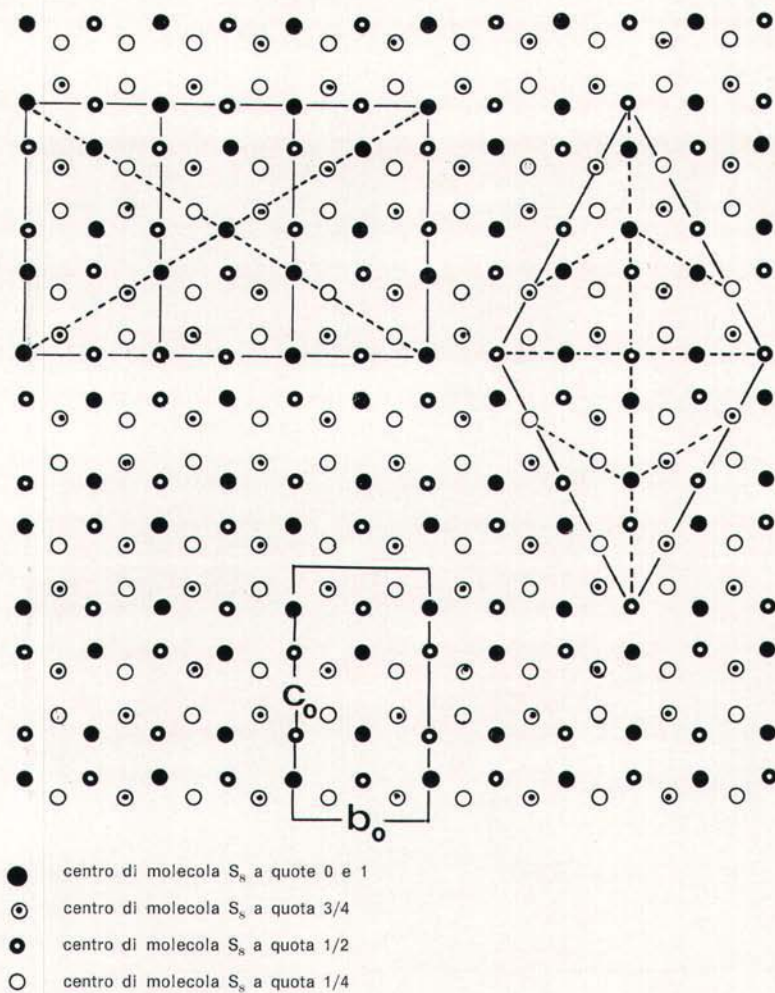


Fig. 12. — Schema delle forme di crescita che si presentano sulla faccia (100) dello zolfo, riferite alla struttura.

Conclusioni.

La grande frequenza con cui compaiono durante la crescita le direzioni $\langle 031 \rangle$ nelle dendriti che si formano con i rami a 64° è imputabile come s'è detto all'influenza delle dimensioni della molecola

del solvente che interponendosi tra gli anelli dello zolfo ne rallenta e ne condiziona la crescita.

La fig. 12 riassume schematicamente quello che si verifica. Si possono vedere molto bene le posizioni relative delle dendriti a 64° e delle piastrine in relazione alla struttura della faccia (100) (in alto a sinistra nel disegno). Le direzioni delle dendriti costituiscono le diagonali di un rettangolo con base $3b_0$ e altezza c_0 .

Si sono anche riportati i bordi della losanga o piumetta che hanno le direzioni delle diagonali del rettangolo $b_0 c_0$ e le costole della piumetta che hanno le stesse direzioni delle dendriti (a destra nel disegno). Le diagonali della losanga (che geometricamente è un rombo) sono quelle delle dendriti a 90° .

Ringraziamenti.

Un grazie cordiale al Prof. P. Hartman dell'Università di Leida per le utili discussioni avute e per la cortese ospitalità nel suo laboratorio a uno di noi (F. B.).

BIBLIOGRAFIA

- BEDARIDA F. e DELLA GIUSTA A. (1968) - *Period. Miner.* XXXVII, n. 2, 503-509.
 DANA J. D. and DANA E. S. (1946) - *The system of mineralogy*. Vol. I, 140, John Wiley and Sons.
 DONNAY J. D. H. and HARKER D. HARKER (1937) - *Amer. Min.*, 22, 446.
 HARTMAN P. (1953) - *Thesis Groningen*.
 HARTMAN P. and PERDOK W. G. (1955) - *Acta Cryst.* 8, 49, 521.
 NIGGLI P. (1923) - *Z. Krist.* 58, 490.
 SIPIAGHIN V. V. (1972) - *4° Congresso dell'Unione sulla crescita*. Editrice Accademia delle Scienze della Rep. Armena (URSS), 283-286.
 WYCKOFF R. W. G. (1963) - *Crystal Structures*. 1, 33-38 John Wiley and Sons, II Edition.