NÃO CIRCULA

ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DA ELEUTERINA

Ricardo Francesconi

ÍNDICE

- I - Introdução
- II - Morfologia
- III - Propriedades Ópticas
- IV - Difração de Raios-X
 - a) Método de precessão
 - b) Método do pó
 - c) Cálculo dos parâmetros unitários e respectivos erros
- V - Agradecimentos
- VI - Bibliografia

DEDALUS - Acervo - IGC

30900013504

Memória de Mestrado apresentada à Cadeira de Mineralogia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

1969

I - INTRODUÇÃO

A eleuterina ($C_{16}H_{16}O_4$) é um produto natural extraído da planta *Eleuterina bulbosa*, que embora não sendo característica, cresce naturalmente no Planalto Central Brasileiro.

O composto, já bem estudado sob o ponto de vista químico, (von H. Schmid, 1951), parece ser muito semelhante a outros produtos naturais presentes na mesma planta, tais como Iso-eleuterina, Alo-eleuterina e Alo-iso-eleuterina.

Os cristais de eleuterina que constituem objeto do presente estudo, foram isolados no Instituto de Química da Universidade de Brasília, D.F., e gentilmente cedidos para as determinações cristalográficas.

II - MORFOLOGIA

O composto se cristaliza no sistema rômboico, apresentando-se em cristais de hábito ripiforme, de coloração alaranjada e brilho vítreo. Os exemplares em geral são pequenos, não possuindo dimensões superiores a alguns milímetros.

As formas cristalográficas, mais frequentes determinadas, ao microscópio, são, em ordem de desenvolvimento decrescente: os pinacoides (100), (010) e (001) e os prismas rômboicos (110) e (310). O maior desenvolvimento do pinacoide (100) é responsável pelo hábito ripiforme observado na grande maioria dos cristais estudados.

Em alguns cristais parece ocorrer também faces de bipirâmide rômboica e prisma horizontais, os quais entretanto não foram possíveis de estudo mais detalhado ao goniômetro de reflexão, em virtude das dimensões extremamente reduzidas dos cristais e da própria irregularidade das faces mencionadas.

As clivagens são observadas segundo os três pinacoides, sendo classificadas como boas quando paralelas a (100) e (010) e regular segundo (001).

Fig. 1

Cristal de Eleuterina exibindo o hbito
ribiforme e as seguintes formas cris-
talográficas: pinacoides fundamentais
 $\{100\}$, $\{010\}$ e $\{001\}$ e prismas $\{110\}$ e $\{310\}$

III - PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os cristais que ao microscópio exibem cor mais amarelada do que quando examinados a vista desarmada, apresentam pleocroísmo muito pouco acentuado e extinção reta.

São as seguintes as constantes ópticas medidas ao microscópio, com a respectiva orientação óptica.

$$b = x = \alpha = 1,552$$

$$a = y = \beta = 1,650$$

$$c = z = \gamma = 1,710$$

$$(\gamma - \alpha) = 0,158$$

$$2V = 50^\circ$$

Biaxial (-)

IV - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

a) Método da precessão

Na aplicação deste método foi utilizada a câmara de precessão de Buerger (marca Stoe), empregando-se radiação $\text{CuK}\alpha$. Pelo método foram determinados os parâmetros unitários, o grupo espacial e as intensidades relativas das reflexões de Bragg.

No método da precessão o cristal analisado é movel; entra e respectiva película fotográfica se movem conjuntamente segundo um movimento cônico, havendo um paralelismo constante entre o filme e uma determinada família de planos do retículo recíproco do cristal. Esse paralelismo permite a obtenção de fotografia diretas não deformadas do retículo recíproco, a partir do qual são medidos diretamente os valores dos parâmetros unitários e determinadas a simetria do cristal e conhecidas as extinções sistemáticas do grupo espacial.

Os diagramas de precessão em diferentes orientações, ou seja, com o feixe de raios-X perpendicular aos três eixos cristalográficos a, b, c do cristal, conduziram aos seguintes resultados para as dimensões da cela unitária:

$$a_0 = 19,48 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 15,50 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 4,51 \text{ \AA}$$

As extinções sistemáticas em $h00$, $0k0$, $00l$, para h , k , l , respectivamente ímpares, e observadas nos diagramas de precessão, indicam o grupo espacial $P 2_1 2_1 2_1$. Não ocorrem extinções para as reflexões $hk0$, $0kl$, $h0l$ e hkl .

b) Método do pó

Este método foi empregado com duas finalidades: em primeiro lugar para a obtenção dos espaçamentos interplanares " d " e respectivas intensidades a fim de caracterização. A substância (Tabela 1) ainda cristalográficamente desconhecida, e em segundo, para obtenção do refinamento dos parâmetros determinados pelo método da precessão e cálculo dos respectivos erros.

Os cristais bem triturados até 200 mesh foram colocados no interior de capilares de vidro Lindemann, não se utilizando colódio, que dissolve os cristais de eleuterina. Os diagramas de pó foram obtidos em câmaras Debye-Scherrer de 114,6 mm, com radiação CuK , em exposições prolongadas de 20 a 24 horas, e regime de 35 KV e 20 mA.

c) Cálculo dos parâmetros unitários e respectivos erros

Os parâmetros unitários obtidos pelo método da precessão foram refinados pelos dados do diagrama de pó e inicialmente calculados pelas fórmulas:

$$a_0 = 1 / \sqrt{Q_{100}} \quad (1)$$

$$b_0 = 1 / \sqrt{Q_{010}} \quad (2)$$

$$c_0 = 1 / \sqrt{Q_{001}} \quad (3)$$

e cujos resultados encontram-se na Tabela II.

As fórmulas (1), (2) e (3) foram deduzidas a partir da relação $a_0 : b_0 : c_0$, fornecida pelos valores da precessão, de acordo com o procedimento matemático abaixo:

$$Q_{hkl} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \quad (4)$$

$$Q_{hkl} = h^2 Q_{100} + k^2 Q_{010} + l^2 Q_{001} \quad (5)$$

de onde

$$Q_{100} = a^{*2} = 1 / a_0^2 \quad (6)$$

$$Q_{010} = b^{*2} = 1 / b_0^2 \quad (7)$$

$$Q_{001} = c^{*2} = 1 / c_0^2 \quad (8)$$

Da relação paramétrica tiramos as seguintes expressões:

$$a_0 : b_0 : c_0 = a_0 / b_0 : 1 : c_0 / b_0 = A : 1 : C \quad (9)$$

ou

$$A = a_0 / b_0 \quad a_0 = A b_0 \quad (10)$$

$$C = c_0 / b_0 \quad c_0 = C b_0 \quad (11)$$

de onde substituindo em (6), (7) e (8) temos:

$$Q_{100} = 1/a_o^2 = 1/A^2 b_o^2 = 1/A^2 \times Q_{010} = A^* Q_{010} \quad (12)$$

$$Q_{010} = \quad \quad \quad = Q_{010} \quad (13)$$

$$Q_{001} = 1/c_o^2 = 1/C^2 b_o^2 = 1/C^2 \times Q_{001} = C^* Q_{001} \quad (14)$$

Substituindo os valores de (12), (13) e (14) em (5) -

vem:

$$Q_{hkl} = h^2 A^* Q_{010} + k^2 Q_{010} + l^2 C^* Q_{010} \quad (15)$$

$$Q_{hkl} = Q_{010} (h^2 A^* + k^2 + l^2 C^*) \quad (16)$$

$$Q_{010} = Q_{hkl} / h^2 A^* + k^2 + l^2 C^* \quad (17)$$

e repetindo (12) e (14)

$$Q_{100} = A^* Q_{010} \quad (18)$$

$$Q_{001} = C^* Q_{010} \quad (19)$$

Com as fórmulas (17), (18) e (19) foram obtidos todos os valores de Q_{100} , Q_{010} , e Q_{001} e com estes calculados a_o , b_o , c_o , pelas expressões abaixo:

$$Q_{100} = a^{*2} = 1/a_o^2 \quad a_o = \sqrt{Q_{100}}$$

$$Q_{010} = b^{*2} = 1/b_o^2 \quad b_o = \sqrt{Q_{010}}$$

$$Q_{001} = c^{*2} = 1/c_o^2 \quad c_o = \sqrt{Q_{001}}$$

No caso da Eleuterina os valores de A^* e C^* são assim obtidos

$$a_o : b_o : c_o = 19,48 : 15,50 : 4,51$$

$$A : 1 : C = 1,26 : 1 : 0,29$$

$$A^2 = 1,59$$

$$C^2 = 0,084$$

$$1/A^2 = A^* = 0,629$$

$$1/C^2 = C^* = 11,9$$

Para a determinação do valor mais verdadeiro dos parâmetros a_o (calc), b_o (calc) e c_o (calc) foi utilizada a média ponderada pela utilização das fórmulas seguintes: (Valarelli, 1967)

$$a_o(\text{calc}) = \frac{\sum h a_o(\text{obs})}{h}$$

$$b_o(\text{calc}) = \frac{\sum k b_o(\text{obs})}{k}$$

$$c_o(\text{calc}) = \frac{\sum l c_o(\text{obs})}{l}$$

e os respectivos erros por:

$$e(a_o) = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2 h}{(\sum h)(n-1)}}$$

$$e(b_o) = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2 k}{(\sum k)(n-1)}}$$

$$e(c_o) = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2 l}{(\sum l)(n-1)}}$$

os elementos se encontram discriminados nas Tabelas III, IV e V

Os valores dos desvios são determinados por:

$$\Delta = a_o(\text{calc}) - a_o(\text{obs})$$

$$\Delta = b_o(\text{calc}) - b_o(\text{obs})$$

$$\Delta = c_o(\text{calc}) - c_o(\text{obs})$$

Todo o processamento matemático descrito produziu os seguintes valores refinados dos parâmetros unitários da Eleuterina

$$a_o = 19,64 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b_o = 15,57 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c_o = 4,52 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Esparçamentos interplanares da Eleuterina
(radiação CuK α , câmara de 114,6 mm)

hkl	d	I/I ₀	hkl	d	I/I ₀	hkl	d	I/I ₀
100	12,02	0,5	331	3,03	0,5		1,82	0,5
200	9,82	10	141	2,91	0,5		1,76	0,5
020	7,76	8	511	2,91	0,5		1,71	0,5
120	7,22	9	241	2,83	1		1,68	0,5
220	6,04	2	540	2,76	1		1,62	0,5
310	6,04	2	341	2,68	0,5		1,56	0,5
400	4,94	1	260	2,51	0,5		1,52	0,5
130	4,94	1	640	2,51	0,5			
320	4,94	1	550	2,44	3			
410	4,68	1	800	2,44	3			
101	4,39	1,5	631	2,36	1			
111	4,25	8	541	2,36	1			
021	3,91	1	711	2,36	1			
510	3,83	9	451	2,27	1,5			
121	3,83	9	740	2,27	1,5			
311	3,63	9		2,19	1			
221	3,63	9		2,14	1			
321	3,36	5		2,07	1			
131	3,36	5		2,02	1			
231	3,22	4		1,98	1			
530	3,13	0,5		1,93	1			
620	3,03	0,5		1,85	0,5			

TABELA II

Parâmetros unitários individuais da eleuterina

nk1	θ	$a_0 = 1 / \sqrt{Q_{100}}$	$b_0 = 1 / \sqrt{Q_{010}}$	$c_0 = 1 / \sqrt{Q_{001}}$
110	3,68	19,35	15,36	-
200	4,50	19,61	-	-
020	5,70	-	15,52	-
120	6,13	19,57	15,52	-
310	7,33	19,65	15,60	-
400	8,98	19,76	-	-
410	9,48	19,61	15,56	-
101	10,10	19,61	-	4,513
111	10,45	19,72	15,64	4,521
021	11,35	-	15,60	4,522
121	11,60	19,65	15,58	4,518
310	11,60	19,76	15,67	-
311	12,25	19,72	15,64	4,531
221	12,25	19,65	15,56	4,518
321	13,25	19,69	15,62	4,526
131	13,25	19,65	15,60	4,522
231	13,83	19,65	15,60	4,522
530	14,25	19,61	15,56	-
620	14,75	19,69	15,62	-
331	14,75	19,65	15,58	4,518
141	15,38	19,57	15,52	4,500
511	15,38	19,61	15,54	4,504
241	15,80	19,65	15,60	4,522
540	16,23	19,57	15,52	-
341	16,70	19,57	15,52	4,500
260	17,90	19,61	15,56	-
640	17,90	19,65	15,58	-
550	18,38	19,69	15,60	-
800	18,38	19,54	-	-
541	19,05	19,59	15,60	4,522
631	19,05	19,65	15,58	4,518
711	19,05	19,59	15,60	4,522
451	19,80	19,65	15,58	4,518
740	19,80	19,61	15,56	-

T3832

TABELA III

Cálculo da média ponderada de a_0 e respectivo erro

kl	h	a_0 obs	a_0 obs h	$\Delta \times 10^2$	$(\Delta a)^2 h \times 10^4$
10	1	19,35	19,35	- 29	841
00	2	19,61	39,22	- 3	18
20	1	19,57	19,57	- 7	49
10	3	19,65	58,95	1	3
00	4	19,76	79,04	12	576
10	4	19,61	78,44	- 3	36
01	1	19,61	19,61	- 3	9
11	1	19,72	19,72	8	64
21	1	19,65	19,65	1	1
10	5	19,76	98,80	12	720
11	3	19,72	59,16	12	432
21	2	19,65	39,30	1	12
21	3	19,69	59,07	5	75
11	1	19,65	19,65	1	1
21	2	19,65	39,30	1	4
30	5	19,61	98,05	- 3	45
20	5	19,69	118,14	5	150
31	3	19,65	58,95	1	3
41	1	19,57	19,57	- 7	49
11	5	19,61	98,05	- 3	45
21	2	19,65	39,30	1	4
40	5	19,57	97,85	- 7	245
31	3	19,57	58,71	- 7	147
30	2	19,61	39,22	- 3	36
40	6	19,65	117,90	1	6
10	5	19,69	98,45	5	125
00	8	19,54	156,32	- 10	800
41	5	19,59	97,55	- 5	125
31	6	19,65	117,90	1	6
11	7	19,59	137,13	- 5	175
31	4	19,65	78,60	1	4
40	7	19,61	137,27	- 3	63

$$\sum h = 114$$

$$\sum a_0 = 628,15$$

$$\sum a_0 h = 2,23869$$

$$\sum (\Delta a_0)^2 h = 4837$$

$$\Delta = a_0(\text{calc}) - a_0(\text{obs})$$

$$a_0(\text{calc}) = 19,64 \text{ A}$$

$$e = \pm 0,02$$

TABELA IV

Cálculo da média ponderada de b_o e respectivo erro

hkl	k	b_o (A) obs	b_o k (A) obs	$b_o \times 10^2$	$(\Delta b_o)^2 k \times 10$
110	1	15,36	15,36	- 21	441
020	2	15,52	31,04	- 5	50
120	2	15,52	31,04	- 5	50
010	1	15,60	15,60	3	9
410	1	15,56	15,56	- 1	1
110	1	15,64	15,64	7	49
021	2	15,60	31,20	3	18
121	2	15,58	31,16	1	2
010	1	15,67	15,67	10	100
411	1	15,64	15,64	7	49
221	2	15,58	31,16	1	2
221	2	15,62	31,24	5	50
131	3	15,60	46,80	3	27
231	3	15,60	46,80	3	27
330	3	15,56	46,68	- 1	1
620	2	15,62	31,24	5	50
331	3	15,58	46,74	1	3
141	4	15,52	62,08	- 5	100
511	1	15,54	15,54	- 3	9
241	4	15,60	62,40	3	36
540	4	15,52	62,08	- 5	100
341	4	15,52	62,08	- 5	100
260	6	15,56	93,36	- 1	6
640	4	15,58	62,32	1	4
550	5	15,60	78,00	3	45
541	4	15,60	62,40	3	36
631	3	15,58	46,74	1	3
711	1	15,60	15,60	3	9
451	5	15,58	77,90	1	5
740	4	15,56	62,24	- 1	4

$$n = 30 \quad \sum k = 84 \quad \sum b_o = 467,21 \quad \sum b_o k = 1261,31 \quad \sum (\Delta b_o)^2 k = 1380$$

$$\Delta = b_o(\text{calc}) - b_o(\text{obs})$$

$$b_o(\text{calc}) = 19,57$$

$$s = \pm 0,01$$

TABELA V

Cálculo da média ponderada de c_o e respectivo erro

Ind.	1	c_o obs	c_o l obs	$\Delta c_o \times 10^3$	$(\Delta c_o)^2 \cdot 1 \times 10^6$
101	1	4,513	4,513	- 5	25
121	1	4,531	4,531	13	169
021	1	4,522	4,522	4	16
121	1	4,518	4,518	0	0
311	1	4,531	4,531	13	169
221	1	4,518	4,518	0	0
321	1	4,526	4,526	8	64
131	1	4,522	4,522	4	16
231	1	4,522	4,522	4	16
331	1	4,518	4,518	0	0
141	1	4,500	4,500	- 13	169
511	1	4,504	4,504	- 14	196
241	1	4,522	4,522	4	16
541	1	4,500	4,500	- 18	324
541	1	4,522	4,522	4	16
611	1	4,518	4,518	0	0
211	1	4,522	4,522	4	16
451	1	4,518	4,518	0	0

$$\sum 1 = 18$$

$$\sum c_o = 81,327$$

$$\sum c_o \cdot 1 = 81,327$$

$$\sum (\Delta c_o)^2 \cdot 1 = 1357$$

$$\Delta = c_o(\text{calc}) - b_o(\text{obs})$$

$$c_o(\text{calc}) = 4,52$$

$$e = \pm 0,01$$

V - AGRADECIMENTOS

Desejamos manifestar aqui nossos agradecimentos ao Prof. Dr. William G.R. de Camargo, orientador deste trabalho, pelo apoio e encorajamento que sempre nos dispensou.

Ao Dr. Cirano Rocha Leite, da F.F.C.L. de Araraquara, o autor expressa seus melhores agradecimentos pelo auxílio prestado.

Agradecemos aos Drs. Kenkichi Fujimori, José Vicente Valarelli e Geólogo Antônio Gabriel Inglês do Departamento de Mineralogia e Petrologia da Universidade de São Paulo, pelas valiosas sugestões prestadas no decorrer do trabalho.

O autor contou com a cooperação do Prof. Dr. José Moscatelli V. Coutinho nas determinações ópticas.

VI - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Azaroff, L.V., Buerger, M.J. - "The powder method in X-ray crystallography", McGraw-Hill Book Company, Inc. 1958.
- 2 - Bloss, F.D., "An introduction to the methods of Optical Crystallography" Holt, Reinhard and Winston, New York (1961)
- 3 - Camargo, W.G.R. e Rocha Leite, C., "Cristalografia do permenato de praseodímio trihidratado". An. Acad. Brasil. Ciênc. (1968), 40 (3)
- 4 - Jong, W.F., "General Crystallography" W.H. Freeman and Company San Francisco, (1959)
- 5 - Donnay, J.D.H., Nowacki, W. "Cristal data" - New York Lithographing Corp. 1954.
- 6 - Frenkel, C. - "Dana's system of mineralogy" ed. 3, John W. and Sons Inc., 1962.
- 7 - Henry, N.F.M., Lipson, H., and Wooster, W.A., "The interpretation of X-ray diffraction photographs" MacMillan e Co. Ltd. - London (1961)
- 8 - International tables for X-ray crystallography The Kynoch Press, Birmingham (1952).
- 9 - Nuffield, E.W. "X-ray diffraction methods" - John Wiley e Sons, Inc. (1966).
- 10 - Schmid, H. and Ebnöther, A., Helv. Chim., Acta, vol. 33, pp. 595-608 (1950)
- 11 - Schmid, H. and Ebnöther, A., Helv. Chim., Acta, vol. 33, pp. 1751 -1770 (1950)

- 12 - Schmid, H. and Ebnöther, A., Helv. Chim., Acta, vol. 34, pp. 561-576 (1951).
- 13 - Schmidt, H. and Ebnöther, A., Helv. Chim., Acta, vol. 34 pp. 1041-1049 (1951).
- 14 - Valarelli, J.V. - "O minério de manganês da Serra do Navio, - Amapá" Tese de doutoramento apresentada na Universidade de São Paulo, 1967.
- 15 - Wahlstrom, E.E., "Optical crystallography" John Wiley and Sons Inc. - 1960

CAPM-

586