
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIANCARLO BOCCHI, MARCELLO CARAPEZZA,
LODOVICO RIVA DI SANSEVERINO

**Modalità di disidratazione dei sali di Tutton e loro
implicazioni cristallografiche. II. Termini di cobalto
e di zinco**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.3, p. 435–442.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_3_435_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. — *Modalità di disidratazione dei sali di Tutton e loro implicazioni cristallografiche. II. Termini di cobalto e di zinco* (*).
Nota di GIANCARLO BOCCHI, MARCELLO CARAPEZZA e LODOVICO RIVA DI SANSEVERINO (**), presentata (***) dal Socio P. GALLITELLI.

SUMMARY. — As a part of a genetic, structural and thermochemical research on Tutton's salts, DTA and TGA thermograms are here reported for $M_2^I Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ and $M_2^I Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ where M^I is K^+ , Tl^+ , NH_4^+ .

The observed trends (figg. 1 to 4) show homogeneous dehydration of six H_2O molecules "simultaneously", which is interpreted as confirmation of an octahedral coordination of the ligands H_2O to the bivalent metal ion. Literature and present results are discussed and compared, to try a synthetic correlation among different methods, by which the hexacoordination has been investigated.

INTRODUZIONE.

Nel quadro di uno studio termoanalitico sistematico riguardante i sali di Tutton, di cui sono stati già comunicati in una nota precedente (Bocchi et al., 1967) gli interessi cristallografici e strutturali, si riportano i risultati ottenuti per mezzo di analisi termodifferenziali e termoponderali dei composti $M_2^I M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, con $M^I = NH_4, K, Tl$ ed $M^{II} = Co, Zn$.

METODI SPERIMENTALI.

La metodologia ha seguito i criteri illustrati nella suddetta nota. Si è ritenuto infatti necessario che i termogrammi fossero eseguiti, per diversi composti, nelle stesse condizioni sperimentali, al fine di un confronto oggettivo.

DISCUSSIONE DEI TERMOGRAMMI.

Le analisi, condotte a bassa velocità su cristalli singoli, esaminati otticamente e poi polverizzati, rivelano, come negli analoghi composti di rame e di nichel, una perdita di acqua, strettamente quantitativa, con effetto endotermico.

Le due diverse serie di sali, di cobalto e di zinco, mostrano un andamento molto simile.

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna.

(**) Lavoro eseguito con il contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche, contratto n. 115.0598.0.1301, Gruppo di ricerca per lo studio dell'Etna e vulcani Iblei, sezione di Bologna.

(***) Nella seduta del 9 marzo 1968.

Vorremmo rilevare il fatto che anche nel caso del cobalto e dello zinco le analisi termogravimetriche mostrano una certa inerzia del sistema durante la perdita dell'ultima molecola d'acqua. Ciò era stato accennato da Lorant (1966) e da noi stessi. Mancano però dati sperimentali sufficienti per ritenere definitivamente che si tratti di un effetto dovuto alle condizioni sperimentali in cui si opera; ciò sembra più giustificabile che una qualsiasi causa strutturale.

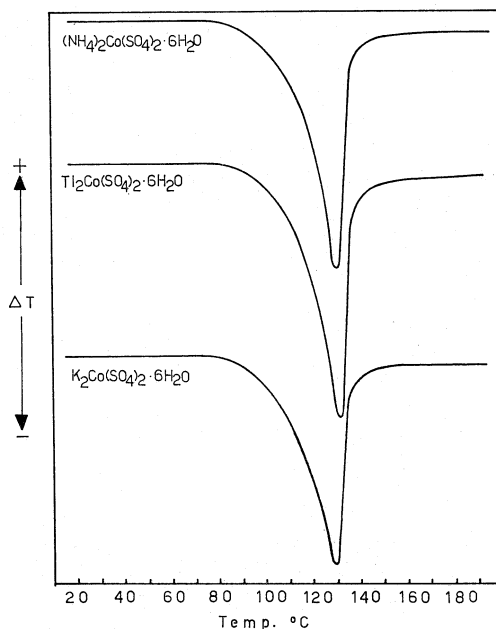


Fig. 1.

D'altra parte si ha ragione di sostenere che il motivo cristallochimico degli andamenti delle figure 1-4 consista in una disposizione ottaedrica simmetrica delle sei molecole H_2O intorno allo ione metallico bivalente.

a) $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

I tre sali analizzati mostrano nella DTA (fig. 1) e nella TGA (fig. 2) un comportamento quasi identico, sia per quanto riguarda la dinamica della perdita delle sei molecole H_2O (« simultanea »), che per le temperature alle quali l'energia fornita dal sistema causa la disidratazione totale.

Nelle figg. 2 e 4 sono state segnate con cerchietti le posizioni teoriche per la perdita progressiva delle molecole H_2O in peso %.

b) $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

In figg. 3 e 4 sono riportati i diagrammi per i tre composti esaminati, rispettivamente le DTA e le TGA. Anche in questo caso si nota una disidratazione « simultanea » e regolare, in ambedue i tipi di diagramma. Le temperature rilevate nella DTA sono nuovamente quasi identiche.

CONSIDERAZIONI CRISTALLOCHIMICHE.

La maggior parte della bibliografia riguardante i sali di Tutton dal punto di vista termooanalitico, spettroscopico e strutturistico in generale, è riportata nella nota precedente, ma alcuni lavori specifici sul cobalto e sullo zinco sono qui da aggiungere per vari motivi.

Per esempio, Ananthanarayanan (1961, 1962, 1963) ha pubblicato una serie di studi nella spettroscopia infrarossa e Raman delle frequenze $M^{II}-H_2O$ in vari composti, fra cui alcuni sali di Tutton; più recentemente ha studiato con maggiore accuratezza il $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Ananthanarayanan e Danti 1966) come membro « rappresentativo » dei sali di Tutton.

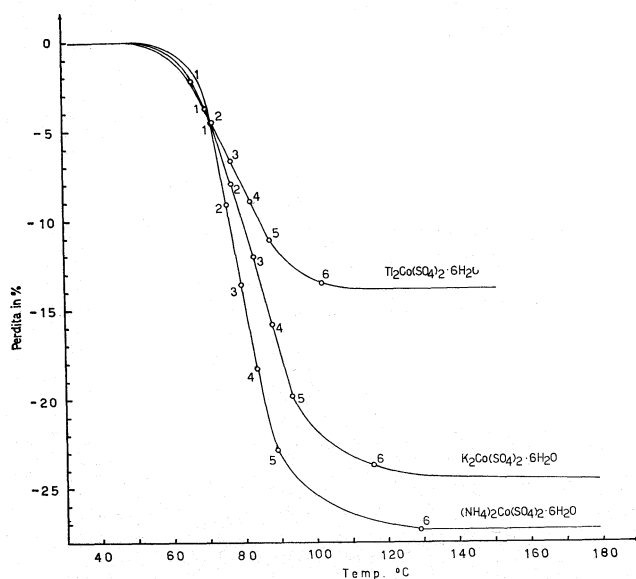


Fig. 2. - Perdita percentuale in peso con l'aumento della temperatura (serie del cobalto).

Le sue conclusioni confermano ancora una disposizione ottaedrica dei sei leganti H_2O intorno al metallo della prima serie di transizione. Questa è anche la nostra conclusione dal punto di vista termooanalitico, osservabile dalle figg. 1-4 per il cobalto e per lo zinco.

Conclusioni analoghe sono state riportate da Kohler e Franke (1964) da diagrammi di disidratazione su sali di cobalto e di zinco e da Chidambaram e Rao (1963) da studi di risonanza magnetica su $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; Templeton ed al. (1964) commentano dal punto di vista strutturistico le loro conclusioni.

Giustificazioni teoriche della disposizione ottaedrica, facendo eccezione per il rame e il cromo, sono fornite dalla teoria del campo cristallino creato dai leganti (Griffith e Orgel 1957, Orgel e Dunitz 1957, Orgel 1963).

Questa teoria ha ricevuto conferme da studi sull'assorbimento della luce (Mookherij e Chhonkar 1963), sugli spettri infrarossi e Raman (Ananthanarayanan loc. cit.) e sulle strutture cristalline di parecchi sali di Tutton (Margulis e Templeton 1962, Grimes et al. 1963, Webb et al. 1965, Montgomery e Lingafelter 1964 a, b, 1966 a, b, c), Montgomery et al. 1967, Carapezza e Riva di Sanseverino 1967, 1968).

La assegnazione di una struttura ottaedrica agli ioni complessi $M^{II}(6H_2O)$ sulla base esclusiva dei termogrammi su sostanze allo stato secco, dovrebbe forse tener conto del fatto che la energia di reticolo può alterare notevolmente l'ordine delle energie di legame $M^{++}-H_2O$.

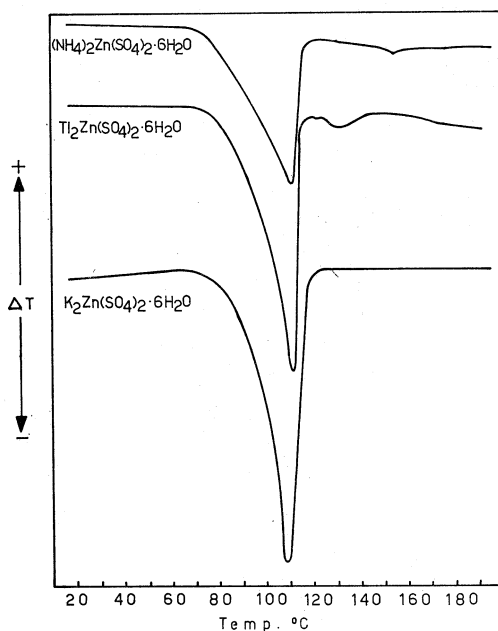


Fig. 3.

Amnesso però l'isomorfismo dei sali di Tutton (Hofmann 1931, Wyckoff 1953, Kohler e Franke 1964), si può ritenere che le forze reticolari all'esterno del complesso ottaedrico varino lievemente nel passaggio da un termine all'altro. Una ipotesi era già stata avanzata (Bocchi et al. 1967) sulla possibilità che la sostituzione di uno ione alcalino con lo ione ammonio introducesse una modifica nel campo delle forze reticolari. Tale supposizione sembra svanire alla luce dei termogrammi ottenuti sulle varie serie di complessi, che non mostrano differenze notevoli fra curve di composti ammoniacali e di composti alcalini. Lo stesso Lingafelter (1968) rinuncia a tale ipotesi, che tentava di dare una soluzione alla interpretazione dei suoi risultati.

Quindi, almeno il « modus » della disidratazione, senza inoltrarsi in considerazioni quantitative, che saranno affrontate in seguito dagli autori, può

senz'altro essere un mezzo di accertamento della simmetria dello ione esacoordinato, con la conosciuta eccezione del rame. Il fatto che tale eccezione sia stata rilevata dai termogrammi per i composti del rame sembra infatti donare maggiore valore a tale osservazione, almeno dal punto di vista strutturistico e energetico-qualitativo.

D'altra parte, Bose et al. (1961), partendo da assunzioni di Bleaney ed Ingram (1951) nel campo della risonanza magnetica, postulerebbero per il $\text{Co}(\text{6 H}_2\text{O})^{++}$ una struttura leggermente distorta da quella ottaedrica.

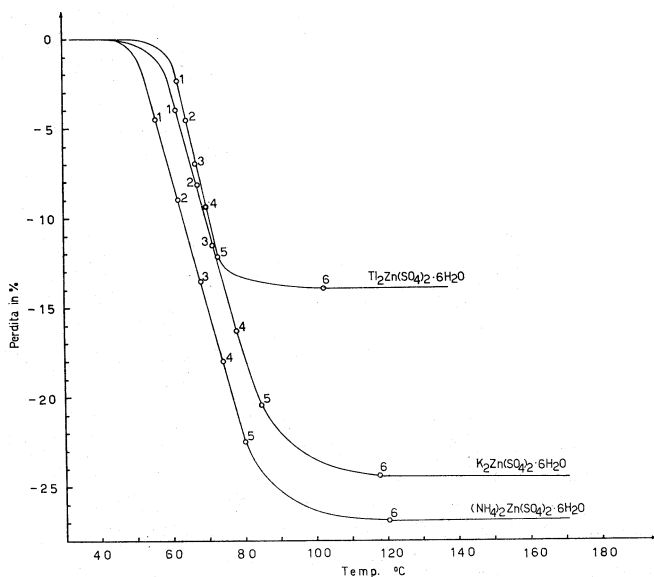


Fig. 4. - Perdita percentuale in peso con l'aumento della temperatura (serie dello zinco).

Dal punto di vista termogravimetrico, Federoff (1941) riporta alcune curve di disidratazione per composti di cobalto e zinco, che corrisponderebbero meglio ad una disposizione a simmetria tetragonale delle molecole d'acqua intorno al catione bivalente. Una simile curva di disidratazione è riportata da Malard (1961).

Ambedue lamentano però la mancanza di analisi termodifferenziali che possano confortare ogni deduzione. Noi riteniamo che il perfetto accordo ottenuto per i due tipi di diagramma possa render valide le nostre conclusioni.

Tali considerazioni di carattere strutturale potranno comunque esser confermate in seguito da studi cristallografici sui sali di Tutton, in corso in questo Istituto.

Infine è appena il caso di rilevare che, contrariamente a quanto osservato per i composti di rame e di nichel, la differenza negli andamenti dell'intervallo e dell'energia di disidratazione dei sali di Tutton, che, per un dato ione bivalente, seguivano l'ordine $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Tl}^+$, non è riscontrabile chiaramente dalle figg. 1-4.

Le costanti di cella dei tre sali di cobalto invece, $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Hartmann e Woensdregt 1964) e $Tl_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Carapezza e Riva di Sanseverino, non pubblicato), seguono decisamente una progressione corrispondente a quella attesa, già considerata in un lavoro strutturalistico su un sale di nichel (Carapezza e Riva di Sanseverino, 1967).

BIBLIOGRAFIA.

- ANANTHANARAYANAN V., *Raman spectra of crystalline double sulfates*, «Z. Physik», 163, 144-157 (1961).
- ANANTHANARAYANAN V., *Idem. Part. II. Ammonium double sulfates*, «Z. Physik», 166, 318-327 (1962).
- ANANTHANARAYANAN V., *Vibrational spectra of the octahedral water complexes in hydrated sulfates*, «Z. Physik. Chem.» (Leipzig), 222, 102-110 (1963).
- ANANTHANARAYANAN V., e DANTI A., *Low frequency vibrational spectrum of Tutton's salts*, «J. Mol. Spectr.», 20, 88-95 (1966).
- BLEANEY B. e INGRAM D. J. E., «Proc. Roy. Soc.», A, 208, 143 (1951).
- BOCCHI G. C., CARAPEZZA M. e RIVA DI SANSEVERINO L., *Modalità di disidratazione dei sali di Tutton e loro implicazioni cristallografiche. I. Termini cupriferi e nicheliferi*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., 43, vol. VIII, fasc. 6 (1967).
- BOSE A., CHAKRAVARTY A. S. e CHATTERJEE R., *Crystalline electric field in hydrated Co^{2+} salts*, «Proc. Roy. Soc. London», A 261, 43-52 (1961).
- CARAPEZZA M. e RIVA DI SANSEVERINO L., *Crystallography and genesis of double sulfates and their hydrates. I. Structure and thermoanalysis of $Tl_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$* , «Miner. Petrog. Acta», 13, 321-338 (1967).
- CARAPEZZA M. e RIVA DI SANSEVERINO L., *Idem. II. Structure, powder pattern and thermoanalysis of cyanochroite, $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$* , «Miner. Petrog. Acta», 14, in corso di stampa, 1968.
- CHIDAMBARAM R. e RAGHAVENDRA RAO C., *Proton magnetic resonance study of the structure of two Tutton's salts*, «J. Chem. Phys.», 38, 210-213 (1963).
- FEDEROF B., *Contribution a l'étude des sulfates simples et doubles de la série magnésienne, I*, «Ann. Chim.», 11, 154 (1941).
- GRIFFITH J. H. E. e ORGEL L. E., *Ligand field theory*, «Quart. Rev. Chem. Soc. London», 11, 381-393 (1957).
- GRIMES N. W., KAY H. F. e WEBB M. W., *The crystal structure of ammonium nickel sulfate hexahydrate*, «Acta Cryst.», 16, 823-829 (1963).
- HARTMANN P. e WOENSDEGRT C. F., *Lattice constants of some double sulfates $M_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$* , «Acta Cryst.», 17, 779-780 (1964).
- HOFMANN W., *Die Struktur der Tuttonschen Salze*, «Z. Krist.», 78, 279-333.
- KOHLER K. e FRANKE W., *Beiträge zur Thermochemie der Hydrate. III. Isotipie Beziehungen bei den tuttonschen doppel-sulfaten der Ammonium und Kalium Reihe und ihre Abbaustufen*, «Z. Anorg. Allg. Chem.», 331, 17-34 (1964).
- LINGAFELTER E. C., *Comunicazione personale* (1968).
- LORANT B., *Derivatographic investigations of sulfates: elimination of water of crystallization and thermal decomposition*, «Z. Anal. Chem.», 219, (3), 256-271 (1966).
- MALARD C., *Pyrolyse de quelques sulfates et sélénates simples et doubles de la série magnésienne. I. Etude thermogravimétrique*, «Bull. Soc. Chim. France», 1961, 2296-2301 (1961).
- MARGULIS T. N. e TEMPLETON D. H., *Crystal structure and hydrogen bonding of magnesium ammonium sulfate hexahydrate*, «Z. Krist.», 117, 344-357 (1962).
- MONTGOMERY H. e LINGAFELTER E. C., *The crystal structure of Tutton's salts. I. Zinc ammonium sulfate hexahydrate*, «Acta Cryst.», 17, 1295-1299 (1964 a).

- MONTGOMERY H. e LINGAFELTER E. C., *Idem.* II. *Magnesium ammonium sulfate hexahydrate and nickel ammonium sulfate hexahydrate*, « Acta Cryst. », 17, 1478-1479 (1964 b).
- MONTGOMERY H. e LINGAFELTER E. C., *Idem.* III. *Copper ammonium sulfate hexahydrate*, « Acta Cryst. », 20, 659-662 (1966 a).
- MONTGOMERY H. e LINGAFELTER E. C., *Idem.* IV. *Cadium ammonium sulfate hexahydrate*, « Acta Cryst. », 20, 728-730 (1966 b).
- MONTGOMERY H. e LINGAFELTER E. C., *Idem.* V. *Manganese ammonium sulfate hexahydrate*, « Acta Cryst. », 20, 731-733 (1966 c).
- MONTGOMERY H., CHASTAIN R. V., NATT J. J., WITKOWSKA A. M. e LINGAFELTER E. C., *Idem.* VI *Vanadium(II), Iron(II), Cobalt(II) ammonium sulfate hexahydrates*. « Acta Cryst. », 22, 775-780 (1967).
- MOOKHERIJ A. e CHHONKAR N. S., *Light absorption in paramagnetic ions in solution*. IV. *Co⁺⁺ ions*, « Indian J. Phys. », 37 (7), 375-383 (1963).
- ORGEL L. E., *Introduzione alla chimica dei metalli di transizione*, Ed. Feltrinelli, pag. 47 sgg. (1963).
- ORGEL L. E. e DUNITZ J. D., *Stereochemistry of cupric compounds*, « Nature », 179, 462-465 (1957).
- TEMPLETON D. H., ZALKIN A. e MARGULIS T. N., *Comments on the orientation of the proton-proton vectors of water in Tutton's salts*. « J. Chem. Phys. », 39, 3155 (1963).
- WEBB H. W., KAY H. F. e GRIMES N. W., *The structure of ammonium copper sulfate hexahydrate*, « Acta Cryst. », 18, 740-742 (1965).
- WYCKOFF R. W. G., *Crystal Structures*, New York Intersci. Publ. Inc. vol. III (X), 13 f.