

65

59

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XIV, serie 6<sup>a</sup>, 2° sem., fasc. 1-2 - Roma, luglio 1931

---

# SOLFOSALI AVENTI LA STRUTTURA DEGLI SPINELLI

NOTA

DI

G. NATTA e L. PASSERINI



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1931-IX

**Chimica.** — *Solfosali aventi la struttura degli spinelli*<sup>(1)</sup>. Nota<sup>(2)</sup>  
di G. NATTA e L. PASSERINI, presentata dal Socio G. BRUNI.

Il tipo di struttura reticolare caratteristico dello spinello non è limitato solo a certi composti tra ossidi di metalli bivalenti e trivalenti. L'analisi röntgenografica ha dimostrato che possono presentare pure la struttura degli spinelli certi composti tra ossidi di metalli monovalenti ed esavalenti del tipo  $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{MeO}_4^{\text{II}}$ , quale il molibdato di argento<sup>(3)</sup>, tra ossidi bivalenti e tetra-  
 $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{MeO}_4^{\text{IV}}$ , quali certi ortostannati<sup>(4)</sup> ed ortotitanati<sup>(5)</sup>. Condizione necessaria e sufficiente perchè si presenti la struttura degli spinelli è che gli ioni positivi A e B, nei composti del tipo  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , posseggano dei raggi i cui rapporti tra di loro e rispetto al raggio dell'ione ossigeno siano compresi entro determinati limiti. Al di fuori di questi limiti e per raggi di B poco maggiori si ha una deformazione del reticolo cubico degli spinelli in quello analogo ma tetragonale del  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ <sup>(6)</sup> e degli indati di cadmio e di calcio<sup>(7)</sup>, per raggi di B ancor maggiori si hanno simmetrie rombiche. Per raggi invece di A inferiori a detti limiti appare la struttura rombica dell'olivina e del crisoberillo, se anche B è molto piccolo compare la struttura rombica della fenacite  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ .

Mentre sono stati sinora descritti oltre una trentina di composti tra ossidi (di cui 19 sono stati esaminati dagli autori) che appartengono al tipo di struttura reticolare degli spinelli, scarsi sono gli esempi di composti di questo tipo il cui ione negativo sia diverso dall'ossigeno. Sarebbe da prevedersi, analogamente a quanto avviene per altri tipidi composti ionici, che, anche per quelli del tipo  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , la comparsa di uno piuttosto che di un altro tipo di struttura reticolare dipenda prevalentemente dalle dimensioni geometriche relative degli ioni costituenti e solo in grado minore dalla valenza e dal carattere chimico di essi.

La maggiore polarizzabilità dell'ione solfo rispetto all'ossigeno, non ci permette di affermare a priori che anche per i solfosali del tipo  $\text{AB}_2\text{S}_4$  debba presentarsi la struttura degli spinelli per quegli stessi rapporti tra i

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Pervenuta all'Accademia il 26 giugno 1931.

(3) R. W. G. WYCKOFF, « Journ. Am. Chem. Soc. », 44, p. 1994 (1922).

(4) G. NATTA e L. PASSERINI, « Rend. R. Accad. Lincei », IX, p. 557 (1929).

(5) V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Verteilungsgesetze d. Elem.*, 7, « Norske Vid. Akad. Oslo » (1926); L. PASSERINI, « Gazz. Chim. Ital. », 60, p. 957 (1930).

(6) G. AMINOFF, « Zeitschr. f. Krist. », 64, p. 475 (1926).

(7) L. PASSERINI, « Gazz. Chim. Ital. », 60, p. 754 (1930).

raggi di A e di B e quello dello zolfo, che per i composti tra ossidi definiscono tale tipo di struttura. Questi limiti, dagli spinelli sinora noti, risultano i seguenti:

$$\text{Me: O}^{--} = 0.58-0.77; \text{Me: O}^{--} = 0.43-0.51; \text{Me: O}^{--} = 0.48-0.56.$$

Per i composti del tipo  $\text{AB}_2\text{S}_4$  rari sono quelli di cui si conosca la struttura reticolare. È noto che posseggono quella degli spinelli soltanto certi solfosali del nichelio e del cobalto: la linneite  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , la polianite  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  <sup>(1)</sup> e la carollite <sup>(2)</sup>.

Nell'iniziare lo studio dei solfosali del tipo  $\text{AB}_2\text{S}_4$  abbiamo dapprima esaminato diverse linneiti di varie provenienze ed in seguito preparato per via sintetica alcuni solfocromiti di metalli bivalenti. Comunichiamo in questa Nota i risultati dell'esame röntgenografico delle linneiti e del solfocromito di zinco.

In una prossima Nota uno di noi (L. Passerini) riterà su altri solfocromiti di metalli bivalenti e precisamente su quelli di manganese di cadmio, che analogamente a quello di zinco appartengono alla classe degli spinelli.

#### *Esame della linneite.*

Già G. Menzer <sup>(3)</sup> nel 1926 aveva esaminato della linneite di Müsen e trovato per essa una struttura cubica con un lato della cella elementare  $a = 9.398 \pm 0.007 \text{ \AA}$ , la struttura degli spinelli con un parametro  $u = 0.375 \pm 0.015$ . Successivamente W. F. de Jong <sup>(4)</sup> ha esaminato una linneite di Littfeld trovando una cella di  $9.36 \text{ \AA}$  ed un'altra di Müsen trovando una cella di  $9.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , ed in ottimo accordo tra intensità calcolate e sperimentali per la struttura degli spinelli ed un parametro eguale a  $3/8$ .

Noi abbiamo riesaminato, allo scopo di confrontare i fotogrammi della linneite con quelli di altri solfosali per esaminarne l'isomorfismo, diverse linneiti e precisamente due campioni della miniera Heinrichsseggen presso Littfeld (Westfalia) uno della miniera Vittoria pure presso Littfeld ed un altro di Schwabengrube presso Müsen. Per tutti quattro i campioni abbiamo trovato costanti identiche e precisamente di  $9.41 \pm 0.01 \text{ \AA}$ .

Nella unita tabella sono raccolti i risultati del calcolo di un fotogramma di una linneite di Heinrichsseggen, che riteniamo interessante riportare data la composizione di questo minerale.

(1) G. MENZER, « Zeitschr. f. Krist. », 64, p. 506 (1926), « Centralbl. f. Min. », p. 367 (1926); W. F. DE JONG, « Zeitschr. f. anorg. Chemie », 161, p. 311 (1927).

(2) W. F. DE JONG e A. HOGG, « Zeitschr. f. Krist. », 66, p. 169 (1927).

(3) G. MENZER, loc. cit.

(4) W. F. DE JONG, « Zeitschr. f. anorg. Chemie », 161, p. 311 (1927).

TABELLA I.  
*Linneite - Anticatodo di ferro.*

| sen $\theta/2$ | $d$   | $h\ k\ l$      | $a$  | K        | Intensità |             |
|----------------|-------|----------------|------|----------|-----------|-------------|
|                |       |                |      |          | osservata | calcolata   |
| 0.2937         | 3.291 | 2 0 2          | 9.30 | $\alpha$ | m         | 169         |
| 0.3145         | 2.788 | 1 1 3          | 9.25 | $\beta$  | d         | —           |
| 0.3447         | 2.802 | 1 1 3          | 9.30 | $\alpha$ | f         | 412         |
| 0.3786         | 2.317 | 4 0 0          | 9.26 | $\beta$  | md        | —           |
| 0.4159         | 2.327 | 4 0 0          | 9.31 | $\alpha$ | f         | 868         |
| 0.4885         | 1.795 | 3 3 3<br>1 5 1 | 9.33 | $\beta$  | d         | —           |
| 0.5075         | 1.905 | 2 2 4          | 9.33 | $\alpha$ | md        | 195         |
| 0.5373         | 1.800 | 3 3 3<br>1 5 1 | 9.35 | $\beta$  | f         | 88<br>230   |
| 0.5854         | 1.653 | 4 4 0          | 9.35 | $\alpha$ | ff        | 2425        |
| 0.6098         | 1.586 | 3 5 1          | 9.37 | $\alpha$ | d         | 238         |
| 0.6516         | 1.484 | 2 6 0          | 9.38 | $\alpha$ | d         | 157         |
| 0.6744         | 1.434 | 3 5 3          | 9.39 | $\alpha$ | md        | 208         |
| 0.7122         | 1.356 | 4 4 4          | 9.40 | $\alpha$ | f         | 668         |
| 0.7353         | 1.317 | 5 5 1<br>1 7 1 | 9.40 | $\alpha$ | d         | 99          |
| 0.7706         | 1.255 | 2 4 6          | 9.39 | $\alpha$ | m         | 253         |
| 0.7898         | 1.224 | 3 5 5<br>1 3 7 | 9.40 | $\alpha$ | f         | 178<br>356  |
| 0.8081         | 1.085 | 5 5 5<br>7 5 1 | 9.39 | $\beta$  | dd        | —           |
| 0.8241         | 1.174 | 8 0 0          | 9.40 | $\alpha$ | m         | 1010        |
| 0.8732         | 1.107 | 6 6 0<br>2 2 8 | 9.40 | $\alpha$ | md        | 56.5<br>113 |
| 0.8896         | 1.087 | 5 5 5<br>7 5 1 | 9.41 | $\alpha$ | f         | 53<br>315   |
| 0.9188         | 1.052 | 4 8 0          | 9.41 | $\alpha$ | ff        | 1548        |

Nell'analisi quantitativa si è determinato il rame come solfuro, il ferro come ossido, la somma del nichelio più cobalto come metalli, il nichelio come sale della dimetilgliossina, il cobalto per differenza dei due ultimi valori.

Sono espressi nella seguente tabellina i risultati analitici espressi in percentuali in peso ed in percentuali molecolari e raffrontate alle percentuali teoriche per una formula di costituzione del tipo  $(\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}) (\text{Ni}^{\text{III}}, \text{Co}, \text{Fe})_2\text{S}_4$ . Il cobalto ed il ferro sono stati considerati come trivalenti, il nichelio parte come bivalente, parte come trivalente.

TABELLA II.

*Linneite di Littfeld.*

| Elementi | % in peso | % atomiche       | % atomiche teoriche |
|----------|-----------|------------------|---------------------|
| Cu       | 2.57      | 1.78             | 14.29               |
| Ni       | 28.94     | 12.44            |                     |
|          |           | $\Sigma = 14.22$ |                     |
| Ni       |           | 8.84             | 28.57               |
| Co       | 19.46     | 14.08            |                     |
| Fe       | 7.13      | 5.50             |                     |
|          |           | $\Sigma = 28.42$ |                     |
| S        | 41.90     | 57.20            | 57.14               |

Il minerale non risulta una vera linneite ma una soluzione solida di composizione intermedia a quella della linneite propriamente detta ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) e della polianite ( $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ), in cui parte del nichelio e del cobalto sono sostituiti in modo isomorfo dal rame e dal ferro.

Dal calcolo del fotogramma delle polveri assumiamo per la costante  $a$  quel valore (9.41 Å) che risulta dai valori medi calcolati per  $a$ , come limite per angoli  $\theta$  tendenti a  $180^\circ$ , non essendosi introdotta nella tabella una correzione nei valori sperimentali di  $\theta$  per l'opacità e per il diametro del preparato. Il volume della cella elementare risulta così  $833.2 \cdot 10^{-24}$  cc. La densità, ammettendo che la cella elementare contenga 8 molecole  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , risulterebbe 4.87, valore vicino a quelli sperimentali.

L'accordo tra intensità osservata e quella calcolata per la struttura degli spinelli, corrispondente al gruppo spaziale  $O_h^7$ , e per un valore del para-

metro  $u = 3/8$ , risulta soddisfacente, come si può osservare dalla seconda e dall'ultima colonna della tabella I.

Vengono così confermati, per quanto riguarda la struttura della linneite, i risultati ottenuti da Menzer e da de Jong.

*Esame del solfocromito di zinco.*

Il solfocromito di zinco è stato preparato col metodo di Gröger<sup>(1)</sup> e di Schneider<sup>(2)</sup> per reazione tra il solfocromito di sodio ed una soluzione di cloruro di zinco. Siccome il prodotto ottenuto per precipitazione non è sufficientemente cristallino, si è calcinato in crogiolo chiuso il solfocromito di zinco precipitato, mescolato con zolfo per evitare l'ossidazione.

Il prodotto così ottenuto ha fornito, nell'esame coi raggi col metodo delle polveri e con anticatodo di cromo, un fotogramma, analogo a quello della linneite.

Nella tabella III sono raccolti i risultati del calcolo del fotogramma. Risulta come limite dei valori medi di  $a$  per  $\theta$  tendenti a  $180^\circ$  un lato della cella elementare cubica di  $9.92 \pm 0.02 \text{ \AA}$ .

TABELLA III.

*Solfocromito di zinco - Anticatodo di cromo.*

| sen $\theta/2$ | $d$   | $h \ k \ l$ | $a$   | K        | Intensità |           |
|----------------|-------|-------------|-------|----------|-----------|-----------|
|                |       |             |       |          | osservata | calcolata |
| 0.2050         | 5.580 | 1 1 1       | 9.65  | $\alpha$ | dd        | 180       |
| 0.3338         | 3.426 | 2 0 2       | 9.69  | $\alpha$ | d         | 218       |
| 0.3551         | 2.932 | 1 3 1       | 9.71  | $\beta$  | d         | —         |
| 0.3891         | 2.940 | 1 3 1       | 9.75  | $\alpha$ | f         | 389       |
| 0.4067         | 2.813 | 2 2 2       | 9.745 | $\alpha$ | d         | —         |
| 0.4679         | 2.444 | 4 0 0       | 9.775 | $\alpha$ | mf        | 710       |
| 0.5505         | 1.893 | 1 5 1       | 9.83  | $\beta$  | d         | —         |
|                |       | 3 3 3       |       |          |           | —         |
| 0.5707         | 2.003 | 2 2 4       | 9.80  | $\alpha$ | f         | 252       |
| 0.6029         | 1.897 | 1 5 1       | 9.845 | $\alpha$ | f         | 248       |
|                |       | 3 3 3       |       |          |           | 83        |

(1) M. GRÖGER, « Wiener Monatsh. », 2, p. 266 (1881), « Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 83, p. 748 (1881); « Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie », IV. Bd., I. Abt., 2. H., p. 129, Lipsia (1921).

(2) R. SCHNEIDER, « Journ. prakt. Chem. », (2), 56, p. 401 (1897); 57, p. 208 (1889).

Segue: TABELLA III.

| sen $\theta/2$ | $d$   | $h\ k\ l$ | $a$  | K        | Intensità |           |
|----------------|-------|-----------|------|----------|-----------|-----------|
|                |       |           |      |          | osservata | calcolata |
| 0.6573         | 1.741 | 4 4 0     | 9.85 | $\alpha$ | ff        | 2740      |
| 0.7349         | 1.557 | 2 6 0     | 9.85 | $\alpha$ | d         | 195       |
| 0.7566         | 1.511 | 3 3 5     | 9.91 | $\alpha$ | d         | 198       |
| 0.8017         | 1.427 | 4 4 4     | 9.89 | $\alpha$ | md        | 545       |
| 0.8651         | 1.322 | 2 4 6     | 9.90 | $\alpha$ | md        | 332       |
| 0.8862         | 1.291 | 1 3 7     | 9.92 | $\alpha$ | m         | 336       |
|                |       | 3 5 5     |      |          |           | 168       |
| 0.9225         | 1.240 | 8 0 0     | 9.92 | $\alpha$ | md        | 970       |

L'analisi del solfocromito di zinco ha fornito i seguenti risultati:

$$\text{Cr} = 38.14\% \text{ (teorico per } \text{ZnCr}_2\text{O}_4 = 35.69\% \text{)},$$

$$\text{S} = 42.31\% \text{ (teorico} = 44.05\% \text{)}$$

$$\text{Zn per differenza: } 19.55 \text{ (teorico } 20.26\% \text{)}.$$

Essendo il volume della cella elementare di  $976 \cdot 10^{-24}$  cc., la densità calcolata, ammettendo che la cella contenga 8 molecole  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ , risulta 4.05. Tale valore è solo leggermente superiore a quello sperimentale. L'accordo tra intensità sperimentale e quella calcolata per le singole riflessioni, per le stesse ipotesi di struttura (gruppo spaziale  $O_h^7$ ,  $u = 3/8$  ammesse per la linneite) è soddisfacente e permette di affermare l'isomorfismo tra la linneite,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , ed il solfocromito di zinco. La leggera divergenza tra intensità calcolata e sperimentale per qualche linea può forse attribuirsi ad un parametro dello zolfo un poco diverso da quello ammesso, ma l'accordo è nel complesso soddisfacentemente buono.

Risulta così che il solfocromito di zinco appartiene strutturalmente alla classe degli spinelli ed è prevedibile, dato il piccolo raggio ionico dello zinco, che altri solfocromiti di metalli bivalenti, a raggio ionico leggermente superiore a quello dello zinco, posseggano la stessa struttura reticolare. Per analogia con gli spinelli ordinari si dovrebbe anzi prevedere, dato il maggior raggio ionico dello zolfo rispetto a quello dell'ossigeno, che tutti i solfocromiti di metalli bivalenti a raggio ionico compreso tra quello dello zinco (0.80 Å) e quello del calcio (1.08 Å) appartengano cristallograficamente allo stesso gruppo isomorfo,