

GIOVANNI ISETTI

## SPETTRO DI ASSORBIMENTO DI CRISTALLI DI NaCl CONTENENTI FERRO

**Riassunto.** — Cristalli di NaCl contenenti ferro sono stati preparati mediante lento raffreddamento della massa fusa. Lo spettro di assorbimento di questi cristalli veniva misurato ed in ogni caso era costituito da una banda di assorbimento a  $240\text{ m}\mu$ . Questa banda è stata attribuita allo ione ferroso. Viene discussa la natura della banda e la possibilità di associarla con una analoga banda a  $260\text{ m}\mu$  precedentemente trovata in una fluorite verde del West Morland.

**Summary.** — Sodium chloride single crystals, containing iron as added impurity, have been grown by slow cooling of the melt. The measured absorption spectrum of the crystals showed a well defined band at  $240\text{ m}\mu$ . This band has been attributed to the ferrous ion. It is finally discussed the nature of the band as well the possibility of associating it with an analogous band at  $260\text{ m}\mu$  previously found in a natural green fluorite from West Morland.

In una mia precedente nota [2], ho studiato la colorazione di una fluorite verde del West Morland; in tale nota ho cercato di dare una interpretazione alle varie bande, sette in tutto, presenti nello spettro di assorbimento della fluorite studiata. Essenzialmente tre di queste bande venivano attribuite a centri di colore, ed una alla presenza dello ione  $\text{Eu}^{++}$ . Riguardo alle altre tre bande, localizzate a  $260$ ,  $310$  e  $420\text{ m}\mu$ , non mi era stato possibile avanzare alcuna ipotesi. Dato però che tutti i campioni esaminati contenevano delle quantità apprezzabili di ferro, ho creduto opportuno vedere se quest'ultimo poteva dare origine ad almeno una delle tre bande non interpretate.

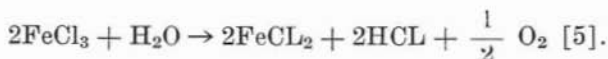
La cosa più ovvia da fare sarebbe stata naturalmente quella di fabbricare dei cristalli di  $\text{CaF}_2$  contenenti ferro e di misurarne indi lo spettro di assorbimento. La produzione di grossi cristalli di fluorite artificiale, sebbene già fatta con successo negli Stati Uniti [3, 4], presentava però delle notevoli difficoltà di attrezzatura per cui ho dovuto ripiegare su sali più facilmente cristallizzabili come, per esempio, il cloruro di sodio.

I cristalli di cloruro di sodio contenenti ferro sono stati ottenuti nella seguente maniera: a circa 20 grammi di NaCl finemente polverizzato venivano aggiunti circa 0,5 grammi di una miscela di cloruro, di idrato e di ossido ferrico, miscela ottenuta sciogliendo dell'idrato ferrico in HCl e portando successivamente a secco. La polvere di cloruro di sodio, accuratamente mescolata con i composti ferrici, veniva messa in un crogiolo di porcellana. Quest'ultimo veniva sospeso nella parte superiore di un forno elettrico, della lunghezza di circa 30 centimetri. Si è avuta cura di chiudere parzialmente l'entrata superiore del forno con degli schermi di amianto, mentre l'entrata inferiore era lasciata libera: in tal modo il forno presentava automaticamente un gradiente di temperatura. Successivamente la temperatura del forno, controllata mediante una termocoppia Pt-PtRh, veniva portata, in corrispondenza del crogiolo, a circa 820°C., ossia 20°C. aldisopra del punto di fusione del cloruro di sodio. Dopo circa mezz'ora, il crogiolo contenente la massa fusa veniva fatto scendere lentamente nel tubo del forno mediante un meccanismo ad orologeria. La velocità con cui il crogiolo si abbassava era di circa 1 mm. per ora. Ovviamente, non appena la massa fusa aveva raggiunto la zona più fredda del forno, aveva inizio la solidificazione. Alla fine della cristallizzazione, ossia quando tutto il crogiolo veniva a trovarsi ad una temperatura inferiore al punto di fusione del cloruro di sodio, il forno veniva portato a temperatura ambiente nel giro di un'ora.

Ad operazione terminata, la massa cristallizzata era formata da un unico cristallo avente le dimensioni di circa 1 cm.<sup>3</sup>. La parte esterna di questo cristallo era coperta da uno strato di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: anche nell'interno della massa si potevano notare delle inclusioni di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aventi un aspetto dendritico; a parte queste ultime, la parte interna del cristallo era perfettamente trasparente. Da queste zone trasparenti sono state prelevate delle lamine di sfaldatura: è da notare che il cristallo era più difficilmente sfaldabile di altri cristalli di NaCl naturale od artificiale, puro e cristallizzato con la stessa tecnica.

Su alcune di queste laminette ho cercato qualitativamente il ferro, trattando la loro soluzione acquosa con KCNS: senza aggiunta di ossidanti non si è ottenuta alcuna reazione, mentre dopo aggiunta di ossidanti la reazione del ferro era chiaramente evidente indicando quindi la presenza di ferro unicamente allo stato bivalente. Possiamo pensare

quindi che il ferro sia entrato a far parte del reticolo del cloruro di sodio sostituendo, come ione ferroso, il sodio: questo mi sembra logico in quanto che le dimensioni degli ioni  $\text{Fe}^{++}$  ed  $\text{Na}^+$  non sono molto diverse (0,95 Å per  $\text{Na}^+$  e 0,83 Å per  $\text{Fe}^{++}$ ). La presenza di questi ioni ferrosi può essere spiegata con una reazione del tipo



Successivamente ho misurato lo spettro di assorbimento di alcune laminette di sfaldatura: la superficie di questi campioni era di circa  $6 \times 6$  mm ed il loro spessore di circa 2 mm. Si è avuta cura di scegliere quei campioni che, all'esame microscopico, non presentavano inclusioni di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le misure sono state fatte mediante uno spettrofotometro a reticolo ed in ogni caso esse venivano riferite all'aria.

Un tipico spettro di assorbimento dei vari campioni misurati è rappresentato nella figura annessa: come si vede, il cristallo è trasparente nel visibile, mentre nell'ultravioletto presenta chiaramente una banda di assorbimento a 240  $\mu$ : al disotto di questa lunghezza d'onda l'assorbimento cresce poi con notevole rapidità. Un analogo spettro misurato su cristalli di cloruro di sodio puro e cristallizzati con la stessa tecnica invece non mostrava, come era da attendersi, nessun particolare assorbimento nel visibile e nell'ultravioletto. Possiamo quindi associare l'assorbimento ultravioletto dei cristalli in studio con la presenza dello ione  $\text{Fe}^{++}$ . Oltre che a temperatura ambiente le misure sono state fatte poi a temperature comprese tra 20°C. e circa 150°C.: in nessun caso si è notata una variazione nella posizione e nell'intensità dello spettro. Anche l'irradiazione dei campioni con luce ultravioletta non ha portato ad alcuna variazione dello spettro di assorbimento nè ad alcun fenomeno di luminescenza.

Da questi fatti sperimentali possiamo trarre alcune conclusioni riguardanti e la natura di questo assorbimento ultravioletto e la possibilità di associarlo con quello della fluorite West Morland a cui ho accennato prima.

Riguardo alla natura di questo assorbimento esistono due possibilità: la prima è che esso sia dovuto ad una transizione di un elettrone da uno ione  $\text{Cl}^-$  allo ione  $\text{Fe}^{++}$  adiacente; la seconda è che l'assorbimento sia dovuto interamente allo ione ferroso, cioè sia dovuto ad un elettrone interno dell'impurezza.

La prima alternativa è possibile, almeno in via teorica, perchè il potenziale di ionizzazione del ferro (7,83 ve) è più alto di quello del sodio (5,12 ve). In una mia precedente nota [1] ho già fatto presente come questo fatto possa dare origine ad una nuova banda di assorbi-

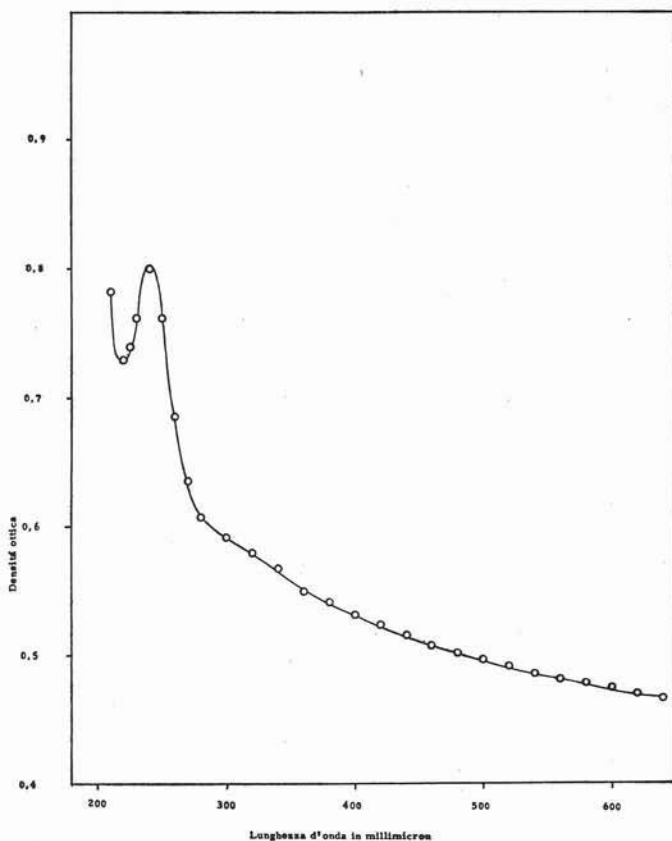


Fig. 1.

mento localizzata ad una lunghezza d'onda maggiore della prima banda dell'assorbimento caratteristico di NaCl, assorbimento che comincia a circa 160 mμ.

E' mia opinione però che la seconda alternativa sia da preferirsi decisamente alla prima. Ho misurato infatti lo spettro di assorbimento di una soluzione di NaCl contenente lo ione  $Fe^{++}$ : tale soluzione veniva

preparata sciogliendo della polvere di ferro puro in HCl diluito e diluendo successivamente con una soluzione di NaCl; le misure sono state eseguite in una cella a finestre di quarzo ed in assenza di aria. Tali misure, eseguite su soluzioni a diversa concentrazione, hanno sempre rivelato la presenza di una banda di assorbimento localizzata a  $240 \text{ m}\mu$ ; al disotto di questa lunghezza d'onda l'assorbimento cresceva poi in maniera molto rapida. La stessa banda era inoltre presente negli spettri ottenuti misurando soluzioni acquose di  $\text{FeCl}_2$ , prive di NaCl. Questa banda a  $240 \text{ m}\mu$  è dovuta con ogni probabilità ad un elettrone interno del ferro. La esatta coincidenza tra lo spettro della soluzione NaCl-Fe e quello dei cristalli NaCl-Fe indica quindi che anche per questi ultimi l'assorbimento ultravioletto è imputabile ad un elettrone interno.

Possiamo tentare adesso di mettere in relazione lo spettro dei cristalli NaCl-Fe con quello della fluorite West Morland, per vedere, come già detto in precedenza, se alcune delle bande non identificate nella fluorite West Morland possono essere attribuite ad impurezze di ferro.

Come abbiamo già visto esiste una perfetta coincidenza tra lo spettro dei cristalli NaCl-Fe e quello di una soluzione acquosa di NaCl contenente piccole quantità di  $\text{Fe}^{++}$ . Questa coincidenza tra i due spettri è una caratteristica degli « alkali halide phosphors » [6] che sono costituiti da cristalli di alogenuri alcalini contenenti piccole quantità di impurezze come  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$  e  $\text{Sn}^{++}$ : così lo spettro di un cristallo di NaCl contenente lo ione  $\text{Tl}^+$  coinciderà con lo spettro di una soluzione acquosa di NaCl contenente lo ione  $\text{Tl}^+$ , lo spettro di assorbimento di un cristallo di KCl contenente lo ione  $\text{Pb}^{++}$  coinciderà con lo spettro di una soluzione acquosa di KCl contenente lo ione  $\text{Pb}^{++}$  etc.. Ho voluto allora misurare lo spettro di soluzioni acquose di NaF contenenti lo ione  $\text{Fe}^{++}$ : in ogni caso lo spettro era caratterizzato da una banda localizzata a  $260 \text{ m}\mu$ . Possiamo pensare allora che anche lo spettro di cristalli di NaF contenenti lo ione  $\text{Fe}^{++}$  sia caratterizzato da una banda a  $260 \text{ m}\mu$ .

Ora se noi consideriamo la annessa tabella, in cui sono riportate le lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento nel vicino ultravioletto di cristalli di alogenuri alcalini attivati con lo ione  $\text{Tl}^+$  [6], possiamo notare che passando da una struttura cubica a faccette centrate come per i cristalli NaCl-Tl, KCl-Tl e RbCl-Tl, ad una struttura cubica a corpo centrato come per il cristallo CsCl-Tl, si abbia una ben piccola differenza nella posizione dei massimi di assorbimento.

NaCl-Tl	254 $m\mu$
KCl-Tl	247 $m\mu$
RbCl-Tl	245 $m\mu$
CsCl-Tl	248 $m\mu$

Analoghi risultati si ottengono considerando altri tipi di alogenuri alcalini. In altre parole nel cristallo la geometria con cui sono disposti gli anioni intorno all'impurezza avrebbe una ben scarsa influenza sulla posizione delle varie bande. Quest'ultimo fatto ci suggerisce allora che passando da un cristallo di NaF contenente lo ione  $Fe^{++}$  ad un cristallo di  $CaF_2$ , pure contenente lo ione  $Fe^{++}$ , non vi sia un apprezzabile cambiamento in spettro di assorbimento. Stando così le cose, è probabile che la banda a 260  $m\mu$  trovata nello spettro di assorbimento della fluorite West Morland, sia da attribuirsi allo ione  $Fe^{++}$ . E' chiaro però che una definitiva interpretazione di questa banda a 260  $m\mu$  come dovuta alla presenza dello ione  $Fe^{++}$  potrà essere fatta solo misurando lo spettro di assorbimento di cristalli di  $CaF_2$  artificiali contenenti lo ione  $Fe^{++}$ .

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] ISETTI G., « Periodico di Mineralogia » 26, 227 (1957).
- [2] ISETTI G., « Periodico di Mineralogia » 1, 19 (1959).
- [3] STOCKBARGER D. C., J. Opt. Soc. Am., 39, 731 (1949).
- [4] STOCKBARGER D. C., Faraday Soc. Discussion 5, 294 (1949).
- [5] PASCAL P., « Nouveau Traité de Chimie Minerale », Masson et Cie Editeurs, Paris 1959, Tome XVIII, p. 33.
- [6] PRYNGSHEIM P., « Fluorescence and Luminescence » Interscience Publishers, New York 1949, p. 619.