

GERMANO RIGAULT

NOTIZIE PRELIMINARI SULLA DISIDRATAZIONE
DELLA MORENOSITE

In questa breve Nota vengono anticipati i risultati più notevoli sinora conseguiti nello studio dei processi di disidratazione della morenosite.

Dei vari solfati idrati di nichelio noti dalla chimica, in natura sono rappresentati solamente l'eptaidrato e l'esaidrato, corrispondenti rispettivamente alla morenosite ed alla retgersite. Mentre la prima è conosciuta da lunga data (1), la retgersite è stata segnalata da Frondel e Palache (2) soltanto nel 1949.

Indubbiamente presentava un notevole interesse il precisare le condizioni di stabilità in natura dell'eptaidrato e dell'esaidrato, non che le relazioni esistenti tra loro e con i solfati di nichelio a minor grado di idratazione non riscontrati in natura.

La soluzione di questi problemi poteva trovare un valido ausilio nell'impiego dei metodi dell'analisi termoponderale e termodifferenziale, opportunamente combinati tra loro (3) ed integrati con ricerche röntgenografico-strutturali.

Furono perciò iniziate esperienze sistematiche, condotte sulla morenosite di Valtournanche (4), sull'eptaidrato del solfato di nichelio

(1) C. PALACHE, H. BERMAN e C. FRONDEL, *The System of Mineralogy*. Vol. II, p. 516. J. Wiley and Sons, New York, 1951.

(2) C. FRONDEL e C. PALACHE, *Retgersite*, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, a new mineral. « Am. Mineral. », 34, 188 (1949).

(3) G. RIGAULT, *Contributo allo studio della disidratazione del solfato di rame pentaidrato mediante la combinazione dell'analisi termoponderale e dell'analisi termodifferenziale*. « Atti Accad. Scienze di Torino », 93, 489 (1959).

(4) A. CAVINATO, *Morenosite di Valtournanche*. « Periodico di Mineralogia », 9, 141 (1938).

e sull'esaidrato. L'eptaidrato e l'esaidrato sono stati preparati per cristallizzazione da soluzioni acquose sature, controllandone opportunamente la temperatura; l'esaidrato ottenuto corrisponde alla fase tetragonale, come è stato accertato mediante misure goniometriche eseguite.

L'analisi termoponderale è stata effettuata utilizzando una termobilancia tipo Chevenard a forno verticale con regolazione automatica ed a registrazione fotografica. La temperatura veniva determinata con una termocoppia Chromel-Alumel a giunto compensato collegata ad un potenziometro Wenner.

Per poter rendere confrontabili i risultati ottenuti alla termobilancia con quelli dell'analisi termodifferenziale si è cercato di controllare al massimo i fattori che potevano influenzare i fenomeni di disidratazione. La sostanza è stata perciò sistemata in un piccolo recipiente di vetro a forma cilindrica, avente le stesse dimensioni del pozzetto dell'apparecchio termodifferenziale (30 mm di diametro e 30 mm di altezza); inoltre sono stati controllati la grana del materiale in esame, il grado relativo di compressione ed in particolare la velocità di riscaldamento.

I risultati conseguiti sono rappresentati dai grafici riportati nella figura 1.

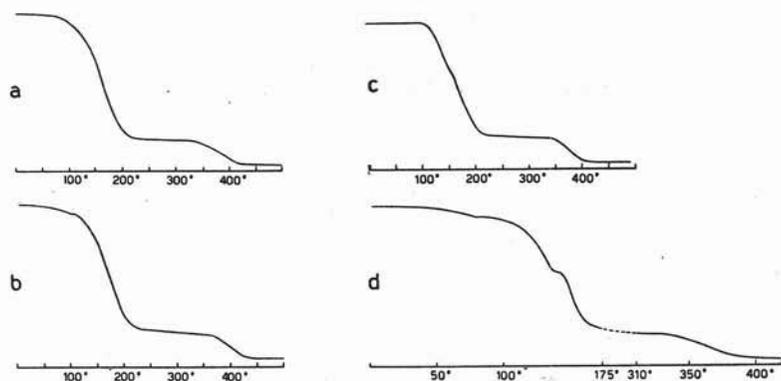


Fig. 1. — Curve termoponderali: *a* morenosite, *b* $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
c $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *d* $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

I diagrammi **a**, **b**, **c** rappresentano rispettivamente le curve termoponderali della morenosite, dell'eptaidrato e dell'esaidrato. Dall'esame del diagramma **a** risulta evidente che la morenosite inizia a perdere la prima molecola di acqua già a circa 30°C, e che anzi la sostanza sottoposta all'analisi non ha più esattamente sette molecole di acqua ma sei più una frazione. Ciò è da mettersi in rapporto con la facilità con la quale la morenosite sfiorisce, avendo una tensione di vapore superiore alla pressione parziale del vapor acqueo nell'aria; questo fenomeno è incrementato durante la porfirizzazione del materiale, essendo aumentata la superficie di contatto.

In seguito in un unico processo, che si inizia a circa 100°C, vengono perse cinque molecole di acqua, mentre la sesta viene eliminata soltanto a circa 360°C.

Per quanto riguarda l'eptaidrato è evidente dall'esame del diagramma **b** della figura 1 che la curva termoponderale relativa presenta delle strette analogie con quella della morenosite.

Anche la curva **c** dell'esaidrato rassomiglia notevolmente a quelle della morenosite e dell'eptaidrato, con l'esclusione però del primo gradino a 30°C; il punto di flesso che si nota verso i 170°C, appena accennato nelle curve **a** e **b**, sta ad indicare che il processo di disidratazione dall'esa al monoidrato consta di due processi parziali sovrapposti, con probabile formazione di un tetraidrato.

Il diagramma **d** della figura 1 dimostra infine l'influenza della velocità di riscaldamento sull'andamento delle reazioni di disidratazione: questa curva è stata ottenuta operando sull'eptaidrato con una velocità di riscaldamento di 55°C/h invece di 155°C/h come per la curva **b**. E' evidente infatti la migliore separazione dei vari processi di disidratazione, denunciata dalla trasformazione del flesso notato in precedenza in un pianerottolo; inoltre le temperature di inizio delle varie reazioni vengono abbassate in modo considerevole, come era logico aspettarsi.

Per stabilire le temperature di inizio, indipendentemente dalla velocità di riscaldamento, si è ricorso a dei cicli di riscaldamento lentissimi in cui venivano intercalati lunghi periodi di termostattizzazione.

La reazione $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-4\text{H}_2\text{O}} \text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ incomincia sui 75°C ed a 96°C si può ritenere completa; la reazione $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ inizia sui 108°C e, forse attraverso la formazione di un

emiidrato a 131°C, termina a 171°C; la reazione $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ NiSO_4 inizia a 185°C, ma richiede un ampio intervallo di temperatura per completarsi, terminando praticamente verso i 290°C.

Le analisi termodifferenziali sono state eseguite utilizzando una moderna attrezzatura « Leeds & Northrup », che ritengo opportuno descrivere brevemente.

Il portacampioni, coassiale al forno verticale, è costituito da un cilindro di nichel puro di 30 mm di diametro e 30 mm di altezza; in esso sono praticati in modo centrosimmetrico 2 pozzetti cilindrici, profondi 23 mm e con diametro di 9 mm; la parete che separa i due pozzetti ha uno spessore di 1,7 mm.

Le due termocoppie per la misura rispettivamente della temperatura e della temperatura differenziale sono entrambe in Chromel-Alumel. La temperatura del sistema è misurata da una termocoppia disposta nel pozzetto destinato alla sostanza inerte.

La registrazione della temperatura e della temperatura differenziale viene effettuata da un registratore Speedomax tipo G X₁-X₂ della « Leeds & Northrup ».

Un amplificatore stabilizzato è inserito tra la termocoppia della temperatura differenziale e lo Speedomax, e permette di selezionare sei differenti sensibilità di registrazione: infatti a 250 mm, pari a 120 divisioni, di escursione totale dell'indice sul registratore possono corrispondere 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 microvolts. Quindi alla massima sensibilità, la gamma dell'amplificazione va da $-25\mu\text{V}$ a $+25\mu\text{V}$. Poichè nel caso di termocoppie di Chromel-Alumel la forza elettromotrice generata è di circa $40\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, una deviazione dell'indice pari a 1 mm equivale a circa $0,005^\circ\text{C}$.

Un regolatore a camme, un'unità di controllo 3-Action P.A.T. (Position-Adjusting Type) ed un autotrasformatore determinano il ciclo di temperatura, consentendo di ottenere un incremento lineare della temperatura del forno di circa $3,3^\circ\text{C}$ per minuto primo.

I risultati ottenuti sono riportati nella figura 2, dove sono rappresentate le curve termodifferenziali rispettivamente della morenosite (a), dell'eptaidrato (b), dell'esaidrato (c), del tetraidrato (d), del biidrato (e). Queste ultime due sostanze sono state preparate per disidra-

tazione alla termobilancia. Le varie curve sono state eseguite allo scopo di poter individuare i vari processi corrispondenti alle anse e correlare questi risultati con i dati dell'analisi termoponderale.

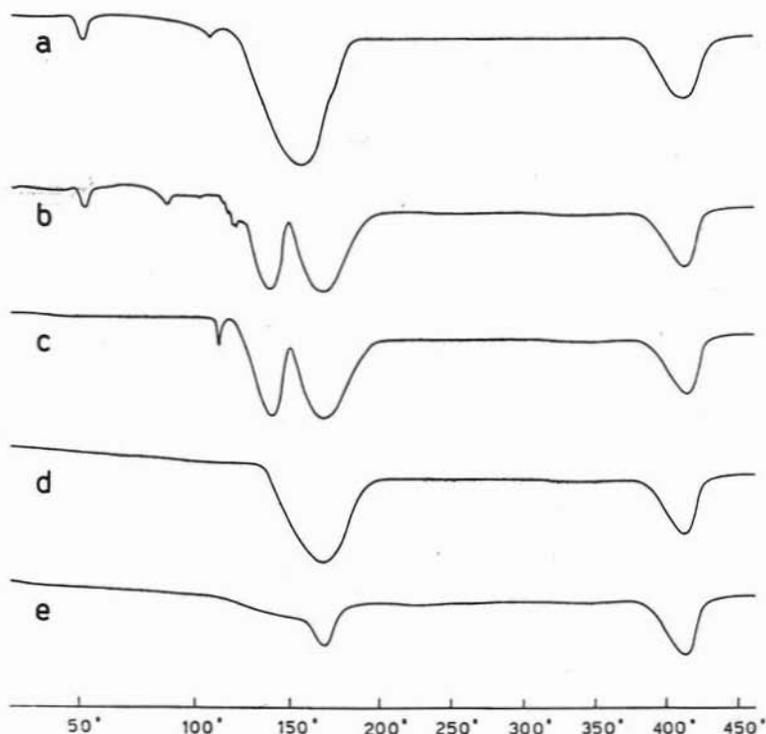


Fig. 2. — Curve termodifferenziali: *a* morenosite, *b* $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *c* $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *d* $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *e* $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dall'esame dei diagrammi risulta evidente un primo picco endotermico verso i 50°C , comune alla morenosite ed all'eptaidrato, corrispondente alla eliminazione della prima molecola di acqua. Nell'intervallo di temperatura compreso tra 100°C e 200°C si nota una serie di processi endotermici relativi alla trasformazione $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le curve *b* e *c*, relative all'eptaidrato ed all'esaidrato, mostrano due ampie anse endotermiche che possono essere interpretate come corrispondenti rispettivamente alle reazioni $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} \text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ e } \text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-3\text{H}_2\text{O}} \text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}.$$
 Infatti le curve **d** ed **e**, relative al tetraidrato ed al biidrato, presentano soltanto più un piccolo endotermico, la cui temperatura coincide con quella della seconda ansa delle curve **b** e **c**. Questi due processi parziali possono però anche sovrapporsi in parte, in modo da dare origine ad un'unica ansa endotermica, come si osserva nel caso della morenosite (curva **a**).

Rimane ancora da osservare l'esistenza di una piccola ansa sui 100°C (curve **a**, **b**, **c**): essa si può interpretare come dovuta ad una parziale fusione dell'esaidrato nella sua acqua di cristallizzazione, a cui segue immediatamente il processo di disidratazione. La conferma di questa ipotesi viene data dall'esame del comportamento del $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, isomorfo con il $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, che presenta questo fenomeno in modo più evidente.

In tutte cinque le curve compare poi un'ansa endotermica a 420°C dovuta all'eliminazione dell'ultima molecola di acqua.

Le ricerche termiche sono state infine opportunamente integrate con quelle röntgenografiche, sia per l'identificazione dei prodotti ottenuti durante le analisi termoponderali, sia per meglio chiarire il processo di disidratazione dal punto di vista strutturale. Nella figura 3 sono riportati i diffrattogrammi (5) ottenuti sottoponendo all'analisi rispettivamente la morenosite « fresca » (**a**), l'eptaidrato (**b**) e l'esaidrato (**c**). Risulta evidente l'analogia tra lo spettro della morenosite e quello dell'eptaidrato; si nota però che le righe della morenosite sono meno intense delle corrispondenti dell'eptaidrato. Questo fatto trova la sua spiegazione nel minor grado di cristallinità della morenosite, in seguito ad una perdita parziale della settima molecola d'acqua anche da parte della morenosite fresca.

Ma la morenosite sfiorisce facilmente, sia in natura che in laboratorio, perdendo in consistenza e passando da un verde caratteristico

(5) I diffrattogrammi sono stati eseguiti con l'apparecchio XRD-5 della General Electric, utilizzando le radiazioni $\text{Cu K}\alpha$ (45 KV, 15 mA). Condizioni di esperienza dello spettrogoniometro: fenditure 1° MR-0,1° MR, velocità di rotazione del contatore 2° al minuto, scala logaritmica 5.000 c.p.s. fondo scala.

ad una tonalità molto più chiara. In questo caso il materiale sottoposto all'analisi diffrattometrica presenta uno spettro nettamente analogo a quello dell'esaidrato.

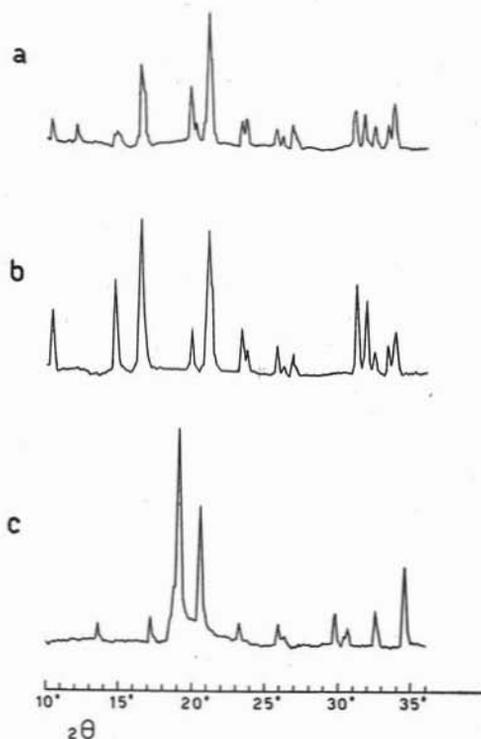


Fig. 3. — Diffrattogrammi: *a* morenosite, *b* $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *c* $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A questo proposito è molto interessante seguire al diffrattometro la reazione $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fase tetragonale). Si può infatti notare un passaggio quasi graduale tra lo spettro del primo composto (*b*) e quello del secondo (*c*), con una variazione continua sia nella posizione delle righe che nella relativa intensità. Questo non deve stupire perchè tra i due spettri esiste ancora una certa analogia, dovuta al fatto che la perdita di questa molecola d'acqua non modifica di molto la struttura cristallina. Infatti nell'eptaidrato sei molecole d'acqua sono coordinate ottaedricamente dal nichelio, la set-

tima invece è legata allo ione ossigeno del gruppo SO_4 ed a tre molecole di acqua dell'ottaedro $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$. Ne risulta quindi una forza di legame nettamente inferiore a quella delle altre sei, come dimostrano i dati termoponderali (bassa temperatura di disidratazione) e quelli termodifferenziali (piccola area dell'ansa). Bisogna ancora ricordare che le sei molecole di acqua coordinate dallo ione nichelio sono quattro di un tipo e due di un'altro, sia nell'eptaidrato che nell'esaidrato. Questa analogia strutturale fra i due idrati giustifica ancor meglio la facilità dell'eliminazione della settima molecola d'acqua e l'analogia tra i due relativi spettri.

Torino, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università e Centro di studio per la Mineralogia e la Petrografia delle Alpi Occidentali del C.N.R., luglio 1960.