

CURZIO CIPRIANI

RICERCHE SULLA BOUSSINGAULTITE MANGANESIFERA DI LARDERELLO

Riassunto. — In un miscuglio salino della zona borifera di Larderello sono state rinvenute epsomite e boussingaultite, entrambe manganesifere.

Su prodotti artificiali sono state determinate le costanti reticolari del solfato di ammonio e magnesio esaidrato (boussingaultite) e dell'analogo composto di manganese.

E' stata studiata la ripartizione del manganese nei reticoli dell'epsomite e della boussingaultite artificiali: questa è pressochè uguale nei due reticoli con una leggera preferenza per quello della boussingaultite.

Mediante cristallizzazione da soluzioni di solfato di ammonio e magnesio e di solfato di ammonio e manganese in vari rapporti si sono ottenuti cristalli misti in tutte le proporzioni.

Summary. — Epsomite and boussingaultite, both manganiferous, have been found in a natural saline mixture from the boriferous zone of Larderello (Tuscany).

Lattice constants both of ammonium magnesium sulphate hexahydrate (boussingaultite) and of the similar manganese compound have been calculated on artificial products. They are as follows:

	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>a</i>	6.169 Å.	6.211
<i>b</i>	12.56	12.66
<i>c</i>	9.23	9.29
β	107.05°	107.05°
<i>Z</i>	2	2

space group $C_{2h}^5 = P 2_1/c$.

The distribution of manganese in the lattices of artificial epsomite and boussingaultite has been studied: such a distribution is almost equal in both lattices with a slight preference for that of boussingaultite.

Mixed crystals of boussingaultite and Mn-boussingaultite have been obtained in every proportions by means of crystallizations from aqueous solutions containing different ratios of Mg and Mn ions.

Durante lo studio dei prodotti naturali della zona borifera di Larderello, che ho intrapreso da qualche tempo, ho avuto occasione di rinvenire, in un miscuglio salino, dell'epsomite e della boussingaultite entrambe manganesifere. La presenza di tali varietà si prospetta piuttosto interessante soprattutto per la boussingaultite in quanto tale minerale, scoperto nel secolo scorso proprio a Larderello, è piuttosto raro e di esso, almeno per quanto mi risulta, non ne era stata finora segnalata alcuna varietà. Per l'epsomite invece la varietà manganesifera, la fauserite del Breithaupt, è relativamente frequente e può contenere manganese, quale sostituito del magnesio, fino ad un massimo di circa $Mn : Mg = 2 : 5$.

Il campione studiato, che portava la dicitura « Larderellite-Bellavista 1877 » (*) si presenta come una massa irregolare compatta e dura per la maggior parte di color ruggine, ricoperta da una parte grigia friabile e pertanto asportabile con facilità. Essa è stata prelevata con uno spazzolino e su di essa sono state eseguite determinazioni chimiche, roentgenografiche ed ottiche per riconoscerne la composizione mineralogica.

Il campione è solubile in acqua e lascia un residuo sabbioso; l'analisi chimica è stata condotta sulla soluzione acquosa trascurando la parte insolubile.

Il campione è stato sciolto in acqua ed il residuo insolubile pesato col filtro in un pesafiltri tarato. La soluzione è stata portata a volume e su porzioni aliquote sono stati determinati i vari costituenti con i metodi classici di analisi.

Su campioni separati sono stati determinati l'ammonio, il cloro e l'acqua. Il cloro è stato dosato col comune metodo di Volhard sulla soluzione acquosa evaporata a piccolo volume e l'ammonio, liberato dal campione con NaOH al 10%, è stato raccolto in un eccesso di HCl N/10 e titolato per ritorno con NaOH N/10 in presenza di metilarancio. L'acqua è stata dosata per titolazione col reattivo di Karl Fischer (2) dopo essere stata liberata in forno a 200°. Questo dosaggio ha presentato qualche difficoltà in quanto il solfato d'ammonio che distilla dal campione tende a decomporsi in un primo tempo liberando ammoniaca e bisolfato d'ammonio il quale si decompone ulteriormente in ammoniaca, anidride solforosa ed acqua. Mantenendo però, come già accennato, la

(*) Nel museo della Soc. Larderello alla quale vanno i miei ringraziamenti.

temperatura a 200° la decomposizione si arresta al primo stadio senza portare alcun inconveniente alla determinazione del vero contenuto in acqua del campione.

Tutte le determinazioni sono state eseguite in doppio, esclusa la titolazione del cloro, ed hanno fornito i seguenti risultati:

	I	II	I	II	media
Res. Ins.	18.82	18.05	—	—	18.43%
MnO	2.16	2.47	—	—	2.16
FeO	0.31		—	—	0.31
CaO	2.45	2.64	—	—	2.55
MgO	9.39	9.47	—	—	9.43
SO ₃	30.99	31.51	—	—	31.25
Cl	—	—	0.09	—	0.09
(NH ₄) ₂ O	—	—	4.40	4.23	4.31
H ₂ O	—	—	31.28	31.64	31.46
					<hr/> 99.99%
				O per Cl ₂	0.02
					<hr/> 99.97%

Nella seguente tabella i risultati analitici sono stati riportati a 100% sulla frazione solubile ed anche in ioni anzichè in ossidi. Da tali valori si possono poi calcolare i rapporti ionici con i relativi rapporti equivalenti.

				R. I.	R. E.	
(NH ₄) ₂ O	5.28%	NH ₄	3.66%	0.203	0.203	} 0.973
CaO	3.13	Ca	2.24	0.056	0.112	
MnO	2.65	Mn	2.05	0.037	0.075	
FeO	0.38	Fe	0.29	0.005	0.010	
MgO	11.56	Mg	6.97	0.287	0.573	} 0.960
SO ₃	38.32	SO ₄	45.98	0.479	0.957	
Cl	0.11	Cl	0.11	0.003	0.003	
H ₂ O	38.57	H ₂ O	38.57	2.141	—	

La composizione mineralogica è stata individuata mediante spettri di polvere ripresi al diffrattometro. Il campione risulta formato da un miscuglio di una boussingaultite manganesifera, di epsomite ed ani-

drite e pertanto ricalcolando i rapporti ionici sulla base 2 per lo ione NH_4 , si hanno per i vari minerali i seguenti valori, attribuendo provvisoriamente alla boussingaultite tutto il manganese ed il ferro.

		Bouss.		Epsomite	Anidrite
NH_4	2.00	2.00		—	—
Ca	0.55	—		—	0.55
Mn	0.37	0.37	} 1.00	—	—
Fe	0.05	0.05		—	—
Mg	2.82	0.58		2.24	—
SO_4	4.72	2.00		2.24	0.48
H_2O	21.10	6.00		15.10	—

L'esame ottico, data la piccolezza dei granuli costituenti il miscuglio naturale, è stato limitato alla determinazione degli indici di rifrazione col metodo dell'immersione.

I minerali ben cristallizzati sono risultati tre, caratterizzati rispettivamente da una birifrangenza media, una minima ed una elevata. I granuli a birifrangenza media con α' intorno a 1.435 e γ' a 1.460 sono da attribuirsi chiaramente all'epsomite; quelli a birifrangenza quasi nulla con $\alpha \sim \beta \sim \gamma = 1.475$ alla boussingaultite e quelli ad elevata birifrangenza, più rari, ad anidrite con gli indici $\alpha' = 1.570$ $\gamma' = 1.610$.

Tali dati, in pieno accordo con i valori riportati dalla letteratura, confermano ancora una volta la composizione mineralogica del campione studiato.

Per un confronto diretto sono stati preparati sinteticamente i solfati doppi di ammonio e di ioni bivalenti, noti sotto il nome generale di « sali di Tutton ».

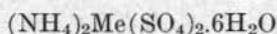
Sono stati infatti preparati il solfato ammonico magnesiaco esaidrato, costituente il minerale boussingaultite ed il relativo sale manganesoso.

Le preparazioni sono molto semplici: è sufficiente lasciare a temperatura ambiente una soluzione contenente solfato ammonico e solfato degli ioni bivalenti in proporzioni equimolecolari per ottenere dopo un certo periodo di tempo i cristalli del sale doppio, spesso di notevoli dimensioni.

In ogni caso dopo alcuni giorni si avevano grossi cristalli che erano

raccolti, lavati rapidamente con poca acqua e poi asciugati fra carta da filtro .

Analisi parziali dei vari componenti hanno mostrato che i sali ottenuti erano puri e corrispondenti alla formula generale :



	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$		$(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	
	trov.	calc.	trov.	calc.
$(NH_4)_2O$	14.7%	14.4%	13.3%	13.3%
SO_3	44.5	44.4	—	—
H_2O	29.8	30.0	27.6	27.6

Al diffrattometro sono stati ripresi gli spettri di polvere dei composti sintetici sopra descritti e del solfato di magnesio eptaidrato puro per analisi.

Per il solfato ammonico manganoso e l'epsomite l'indice A.S.T.M. riporta lo spettro di polveri che invece manca per la boussingaultite.

Nelle tabelle seguenti sono riportati per ciascuna riga il valore della distanza reticolare e l'intensità relativa ottenuta ponendo uguale a 100 l'intensità della riga più forte.

Sulla base delle costanti reticolari determinate dallo Hoffmann (5) per il solfato ammonico manganoso si è proceduto all'assegnazione degli indici dei vari piani reticolari responsabili delle singole righe e dai valori delle distanze reticolari, determinati in condizioni che assicuravano l'esattezza del centesimo di grado 2θ , si potevano calcolare con maggiore precisione le costanti reticolari stesse nonostante la bassa simmetria di tali composti. Trattandosi di reticoli monoclini si sono determinate le costanti nel modo seguente: b , oltre che dalle riflessioni di tipo $0k0$, dalla risoluzione di semplici sistemi sulle riflessioni di tipo $hk0$ e $0kl$ che hanno poi fornito, stabilito il valore di b , rispettivamente $a \sin \beta$ e $c \sin \beta$ in aggiunta a quelli già determinati dalle riflessioni $h00$ e $00l$. Determinati così questi tre valori l'unica costante da calcolare era β deducibile dalle riflessioni di tipo $h0l$ ed hkl .

Per lo spettro dell'epsomite, nonostante una più elevata simmetria, c'è la pratica impossibilità di un'assegnazione univoca degli indici in quanto le costanti reticolari a e b sono pressochè identiche.

Le costanti reticolari determinate sono le seguenti:

	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>a</i>	$6.169 \pm 0.006 \text{ \AA.}$	$6.211 \pm 0.006 \text{ \AA.}$
<i>b</i>	12.56 ± 0.01	12.66 ± 0.01
<i>c</i>	9.23 ± 0.02	9.29 ± 0.02
β	$107.05^\circ \pm 0.50$	$107.05^\circ \pm 0.66$
<i>Z</i>	2	2
D_{calc}	1.750	1.858
D_{mis}	1.72	1.82

Lo Hoffmann riporta per il solfato ammonico manganoso le seguenti costanti:

<i>a</i>	$9.28 \pm 0.02 \text{ \AA.}$
<i>b</i>	12.57 ± 0.025
<i>c</i>	6.20 ± 0.015
β	107.10°
<i>Z</i>	2

Ho ritenuto opportuno scambiare fra loro *a* e *c* per uniformità a quanto riportato sulle Tabelle Internazionali. In queste il gruppo spaziale $C_{2h}^5 = P_{21}/c$ presenta uno slittopiano con traslazione $c/2$, mentre nella struttura determinata dallo Hoffmann lo stesso gruppo è indicato dalla simmetria $2_1/a$.

Per ogni sostanza si sono effettuate riprese in diverse condizioni. Una prima ripresa a velocità rapida è stata orientativa ed ha permesso la determinazione delle intensità attraverso la misura in mm dell'altezza dei vari apici, mentre una seconda, a velocità lenta ed a fenditure più strette, ha servito alla determinazione esatta delle distanze reticolari. In particolare le condizioni di ripresa al diffrattometro General Electric sono state (*):

Radiazione	Cu/Ni	$K\alpha_1$	$\lambda = 1.5405 \text{ \AA.}$
Goniometro	velocità	2°	0.2°
	fenditure	$1^\circ\text{MR}0.2^\circ$	$1^\circ\text{MR}0.05^\circ$
Potenzimetro	sensibilità	1000 c.p.s.	500 c.p.s.
	costante di tempo	$3''$	$7.5''$

(*) Tutte le riprese sono state limitate all'intervallo $10^\circ\text{--}50^\circ \ 2\theta$.

Epsomite - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

d _{oss}	i _{oss}	d	A. S. T. M.	
			1-0399	i
5.97	30	5.9		20
5.93				
5.33	18	5.3		20
5.30				
4.66	3			
4.48	7	4.50		8
4.205	100	4.22		100
4.201				
3.784	7			
3.754	8	3.76		10
3.448	21	3.41		12
3.428				
3.313	3			
3.301				
3.174	5	3.17		2
2.994	11	2.96		18
2.972				
2.965				
2.940				
2.878	14	2.87		20
2.806	3			
2.746	19	2.74		8
2.742				
2.674	28			
2.658	31	2.66		40
2.586	2			
2.580				
2.487	1	2.48		2
2.381	5	2.38		5
2.253	10	2.27		2
2.218	5			
2.202	10	2.21		7
2.132	2			
2.098	11	2.10		6
2.038	2	2.03		2
2.007	4			
1.956	4	1.96		3
1.893	3			
1.879	3	1.88		4
1.861	3			
		1.80		4
		1.72		3
		1.64		4

Boussingaultite - $(\text{NH}_4)_2 \text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

hkl	d_{calc}	d_{oss}	i
011	7.22	7.21	4
020	6.28	6.26	12
100	5.90	5.89	5
110	5.34	5.34	39
021	5.12	5.11	25
...		4.69	} 2
...		4.63	
002	4.41	4.43	7
120	4.30	4.30	7
$\bar{1}21$	4.239	4.243	32
$\bar{1}02$	4.167	4.185	66
111	4.110	4.118	24
...		3.973	5
031	3.783	3.785	100
121	3.576	3.584	8
$\bar{1}22$	3.473	3.474	2
130	3.415	3.416	10
$\bar{1}31$	3.384	3.387	10
040	3.141	3.140	53
032	3.037	3.041	16
$\bar{2}11$	2.993	3.002	25
200	2.949	} 2.944	8
003	2.941		
210	2.871	} 2.883	10
$\bar{2}02$	2.871		
$\bar{2}12$	2.799	2.806	9
140	2.772	2.775	19
		2.728	9
		2.676	2
		2.552	5
		2.512	8
		2.456	12
		2.415	3
		2.317	2
		2.220	8
		2.183	3
		2.180	14
		2.124	3
		2.095	7
		2.011	3
		1.973	3
		1.964	4
		1.935	3
		1.917	4
		1.902	5
		1.873	2
		1.833	3

$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ A. S. T. M. 1-0391					
hkl	d_{calc}	d_{oss}	i	d	i
020	6.33	6.30	24	6.01	4
100	5.94	5.94	13	5.80	4
110	5.38	5.37	33	5.45	20
021	5.15	5.15	27	5.23	8
002	4.44	4.46	19	4.47	8
120	4.33	4.33	13		
$\bar{1}21$	4.269	4.269	43	4.25	100
$\bar{1}02$	4.197	4.207	100		
111	4.139	4.152	43		
...		3.992	11		
031	3.811	3.811	73	3.84	60
...		3.648	9	3.65	12
...		3.611	10		
$\bar{1}22$	3.498	3.504	5		
130	3.439	3.441	15	3.45	16
$\bar{1}31$	3.408	3.410			
040	3.164	3.161	28	3.17	14
032	3.060	3.068	19	3.04	40
$\bar{2}11$	3.013	3.023	27		
202	2.891	2.902	12	2.91	12
$\bar{2}10$					
$\bar{2}12$	2.819	2.831	19	2.81	16
140	2.793	2.793	17		
		2.743	12		
		2.692	7		
		2.581	7	2.58	2
		2.537	8	2.53	2
		2.473	39	2.47	20
		2.437	9		
		2.240	12	2.24	18
		2.172	16	2.17	18
		2.139	6		
		2.110	11	2.11	18
		2.029	5	2.04	4
		1.995	9	1.99	10
		1.950	4	1.94	4
		1.933	7		
		1.912	9	1.91	6
				1.84	4
				1.81	2
				1.77	6
				1.56	8
				1.49	8
				1.45	10
				1.39	2
				1.16	2

Analoghe riprese al diffrattometro per il miscuglio naturale (*) hanno fornito i seguenti valori per le distanze reticolari che possono essere attribuite ai singoli minerali, indicati dalle rispettive iniziali (B = boussingaultite; E = epsomite; A = anidrite; G = gesso; Q = quarzo).

d	i	min.
7.55	8	G
5.96	33	E
5.92		E
5.34		B E
5.11		B
4.65		E
4.47	33	E
4.43		B
4.27		B
4.23		B
4.207		E
4.203	197	E
4.199		B
4.133		B
4.035		
3.967		8
3.914		
3.863	A	
3.781	B E	
3.749	E	
3.696	46	
3.593		B
3.490		A
3.450		E
3.420		B
3.338	38	Q
3.172		E
3.138		B
3.046		B
3.001		B
2.970	36	E
2.937		B E
2.876		B E
2.844		A
2.809		B E
2.773	17	B
2.744		E
2.726		B
2.673		E
2.657		E

(*) che comprende naturalmente anche il residuo insolubile in acqua.

L'esame dello spettro di polveri presentato dal campione naturale ha mostrato che questo è costituito essenzialmente da epsomite e boussingaultite con piccole quantità di anidrite, gesso e quarzo.

Un'attenta osservazione dei valori delle distanze reticolari relative all'epsomite ed alla boussingaultite rivela che per entrambi i minerali detti valori sono leggermente maggiori di quelli caratteristici dei composti puri, facendo in tal modo sospettare che il manganese sia entrato in entrambi i reticoli.

Si è cercato di preparare artificialmente la frazione solubile del campione, limitatamente agli ioni magnesio, manganese, ammonio e solforico. Si è pertanto fatto cristallizzare a temperatura ambiente una soluzione ottenuta sciogliendo in 50 cc d'acqua gr. 2.68 di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gr. 14.34 di $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e gr. 1.91 di $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Dalla soluzione si separavano per primi i caratteristici cristalli di boussingaultite ad abito quasi tabulare, mentre i cristalli aciculari di epsomite si formavano solo a piccolo volume. I due diversi composti sono stati raccolti separatamente e su questi è stato dosato colorimetricamente il manganese.

La ripartizione del manganese nei due reticoli cristallini, quale costituente del magnesio, è risultata la seguente in due cristallizzazioni:

	I		II		media	
	MnO %	Mn R. A.	MnO %	Mn R. A.	MnO %	Mn R. A.
Boussingaultite	1.13	0.06	0.93	0.05	1.03	0.06
Epsomite	0.94	0.04	1.34	0.05	1.14	0.04

Da soluzioni pure il solfato ammonico magnesiaco (boussingaultite) cristallizza nell'intervallo 0°-100°, il solfato ammonico manganoso sotto 30°, il solfato magnesiaco eptaidrato (epsomite) sotto 50° ed il solfato manganoso eptaidrato sotto 10°. A temperatura ambiente (25°) il manganese pur entrando anche nel reticolo dell'epsomite, ha una lievissima preferenza per il reticolo della boussingaultite.

Nel miscuglio naturale non è possibile certamente separare le due principali fasi cristalline, ma sulla base delle precedenti determinazioni e sul comune spostamento dei valori delle distanze reticolari, bisognerà ammettere una certa distribuzione del manganese in entrambi i minerali.

Si è voluto indagare inoltre se esistono limiti di miscibilità fra i due sali $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (boussingaultite) e $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Questo studio è stato condotto con tre cristallizzazioni a temperatura ambiente da soluzioni aventi rapporti molari fra i due sali 1 : 3, 1 : 1 e 3 : 1. In cristallizzatori erano sciolti $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in proporzioni adatte e si lasciava evaporare fin quasi a secco. Si raccoglievano i cristalli, generalmente dell'ordine di qualche mm, nei quali si dosava colorimetricamente il manganese.

In pratica per ogni cristallizzazione si sono usati per l'analisi chimica due o tre cristalli che erano sciolti in acqua determinando il manganese su un'aliquota della soluzione.

I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

Prova A	cristallo A' (mg 56.5)	MnO	2.29%	
(Mg: Mn = 3: 1)	» A'' (mg 76.3)	MnO	2.76	
		media	2.87%	R.M. 16%
Prova B	cristallo B' (mg 61.5)	MnO	7.97%	
(Mg: Mn = 1: 1)	» B'' (mg 176.1)	MnO	6.98	
		media	7.42%	R.M. 41%
Prova C	cristallo C' (mg 38.7)	MnO	12.48%	
(Mg: Mn = 1: 3)	» C'' (mg 39.0)	MnO	13.08	
	» C''' (mg 52.1)	MnO	12.78	
		media	12.78%	R.M. 70%

Riassumendo si possono riportare nella tabella seguente i risultati delle cristallizzazioni effettuate esprimendo i valori in rapporti molecolari per cento rispetto al sale manganoso.

Liquido	Cristalli
25%	16%
50	41
75	70

Tali dati permettono di tracciare anche il seguente diagramma che mostra chiaramente che non esistono limiti di miscibilità e che, almeno nelle condizioni di esperienza, la solubilità allo stato solido fra i due sali studiati è da ritenersi completa.

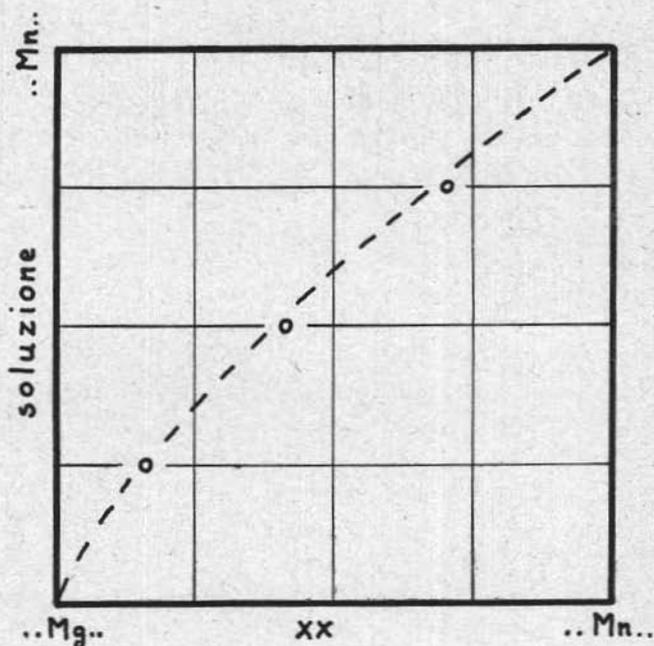


Fig. 1. — Diagramma di ripartizione soluzione-cristalli per l'isoterma a 25° del sistema $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

L'andamento della curva mostra un impoverimento del contenuto in manganese dei cristalli rispetto alla composizione del liquido, in particolar modo per basse percentuali di tale elemento, e pertanto bisogna ammettere che il miscuglio salino studiato si sia depositato da una soluzione solforica molto ricca di ioni magnesio e manganese ad una temperatura che si può stimare attorno ai 30° dalla coesistenza dei minerali presenti.

Firenze, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, Centro di Studio per la Geochimica e la Mineralogia del C. N. R. - Settembre 1957.

BIBLIOGRAFIA

- (1) *Alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data* - Philadelphia 1955.
- (2) CIPRIANI C. e BERNARDINI G. P., *Ricerche di metodologia geochimica: VII La determinazione dell'acqua per titolazione col reattivo di Karl Fischer* (in preparazione - vedi riassunto in questo volume Rend. S. M. I.).
- (3) DANA J. D., *System of Mineralogy* VII ed. - New York 1951.
- (4) HINTZE C., *Handbuch der Mineralogie* - Berlino 1930.
- (5) HOFFMANN W., *Die Struktur der Tuttonschen Salze*. Zeit. Krist. 78, 279 (1931).
- (6) TUTTON A. E. H., *Die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe: XVIII Untersuchung des schwefelsauren und des selen-sauren Ammonium-Magnesium und Ammonium-Zinks*. Zeit. Krist. 41, 328 (1905).