
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. I. Termini cupriferi e
nicheliferi**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.6, p. 568–577.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_6_568_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. I. Termini cupriferi e nicheliferi* (*).
Nota di GIANCARLO BOCCHI, MARCELLO CARAPEZZA e LODOVICO RIVA
DI SANSEVERINO (**), presentata (***) dal Socio P. GALLITELLI.

SUMMARY. — Genetic considerations on sulfate minerals and their related hydrates suggested a study of the dehydration of the so-called "Tutton salts" of general formula $M_2^I M^{II} (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Two series of artificial compounds have been prepared, the first with Cu^{2+} and the other with Ni^{2+} as M^{II} ; M^I is NH_4^+ , Tl^+ , K^+ .

DTA and TGA thermograms at a very low rate of temperature rise show different features in the two series. The Cu^{2+} compounds lose firstly 4 H_2O and at higher temperature the remaining 2 H_2O . In the Ni^{2+} compounds all water molecules are lost simultaneously, with a weak departure from the expected trend for the sixth molecule (figg. 1 to 4).

The obtained curves are interpreted with structural features of the hexacoordinated complex; crystallochemical proposals are described for the role of the univalent ion, in relation with its influence on the crystal field originated by the coordinating water ligands.

Literature on the argument and our results are discussed and compared in connection with a continuing research program on double sulfates and their hydrates (Carapezza and Riva di Sanseverino 1967).

INTRODUZIONE.

Alcuni anni or sono uno di noi prese in esame sotto la guida di A. Bellanca (Bellanca e Carapezza 1951) la formazione di un tipico solfato delle fumarole vesuviane ed etnee, l'aftitalite, mostrando i limiti di solubilità che in esso aveva il $CuSO_4$ e ribadendone ulteriormente la formula (Carapezza 1954).

Più recentemente sono stati presi in istudio presso questo Istituto di Mineralogia altri tipici solfati di formazione fumarolica, per procedere ad uno studio genetico sia in condizioni secche che umide e per affrontare problemi di carattere geochimico e strutturale.

Un particolare interesse fra questi minerali è dato dai corrispondenti minerali dei cosiddetti «sali di Tutton», dalla formula generale $M_2^I M^{II} (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Citeremo fra questi la cianocroite, $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e la schoenite (picromerite), $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ legate da relazioni di isomorfismo (Carobbi 1958). Altro minerale di questa serie è la boussingaultite, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ di cui Cipriani (1958) ha studiato un termine manganesifero dimostrando che non esistono limiti di miscibilità fra il composto magnesifero e quello

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

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

(***) Nella seduta del 9 dicembre 1967.

manganesifero. La letteratura riguardante questi composti ha inoltre suggerito problemi strutturali e cristallografici.

Uno di questi riguarda la stereochimica delle sei molecole H_2O disposte intorno allo ione metallico bivalente e sulla relativa influenza che su di esse può avere anche lo ione metallico monovalente.

Si sono adoperate come sostanze di partenza due diverse serie di sali di Tutton, l'una cuprifera e l'altra nichelifera, in cui gli ioni monovalenti sono NH_4^+ , K^+ , e Tl^+ , preparate artificialmente.

Queste sostanze sono state sottoposte ad analisi roentgenografiche per determinarne la struttura cristallina. Contemporaneamente abbiamo adoperato metodi termoanalitici per chiarire e interpretare i dati strutturali. I risultati ottenuti per mezzo di DTA e TGA vengono qui esposti.

METODI SPERIMENTALI.

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite con una termobilancia Cahn, modello RG, già descritta da Carapezza e Morandi (1966). Ulteriori modifiche hanno riguardato la regolazione della temperatura nel forno, ottenuta con una unità C.A.T. della Leeds e Northrup. Tale unità consente di ottenere incrementi di temperatura costanti anche a bassa velocità di riscaldamento; come vedremo più avanti ciò era necessario perché potessero essere messi in evidenza alcuni effetti termici di particolare rilievo.

Le analisi termodifferenziali sono state eseguite con un microanalizzatore di costruzione Bureau de Liaison. Il vantaggio di tale apparecchio sulle normali apparecchiature per DTA sta nel fatto che le sostanze da analizzare vengono poste in piccolissime coppette di platino in un incavo ricavato nella saldatura calda delle pinze termoelettriche. Pertanto non solo si ha una valutazione molto precisa delle temperature, ma vengono evitati anche quei fenomeni di assorbimento gassoso, di inerzia termica e di gradienti termici differenti che insorgono per l'uso di quantità notevoli di sostanza.

Un ulteriore miglioramento nelle due apparecchiature è stato ottenuto eseguendo un collegamento in parallelo della pinza che registrava la temperatura con un potenziometro a specchio e scala, su cui era possibile la lettura delle temperature critiche con elevata precisione.

Per quanto riguarda le piccole differenze di temperatura riscontrabili fra DTA e TGA, esse vanno imputate al diverso tipo di pinze termoelettriche impiegate nei due apparecchi. Quelle della TGA in Pt—Pt·Rh 10 % sono meno sensibili di quelle chromel—allumel adoperate nella DTA, nell'intervallo di temperature preso in considerazione; pertanto riteniamo che le temperature risultanti dalle DTA sono quelle valide (1).

Inoltre le analisi termogravimetriche sono state eseguite in una navicella scoperta, mentre le termodifferenziali in coppette con coperchio.

(1) L'unità C.A.T. usata per la termoregolazione è costruita con una particolare taratura per pinze termoelettriche Pt—Pt·Rh 10 %.

DISCUSSIONE DEI TERMOGRAMMI.

La necessità di condurre le termoanalisi adoperando una bassa velocità di riscaldamento è già stata brevemente accennata. È importante ricordare che mentre in una semplice transizione di fase la velocità di riscaldamento influenza scarsamente la temperatura di transizione (Garn 1965), se si analizza una sostanza che vari di peso nel corso del trattamento termico, è necessario operare con bassi incrementi di temperatura.

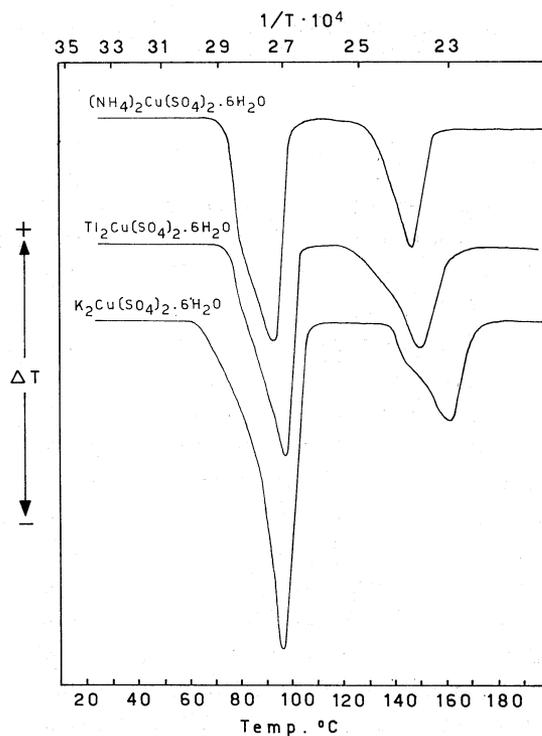


Fig. 1.

Nel caso da noi analizzato si verifica una perdita d'acqua durante il riscaldamento. La possibilità di mettere in evidenza l'andamento della disidratazione è basata sul rapporto fra l'energia termica fornita al sistema e l'energia necessaria ad ottenere una pressione parziale di vapor d'acqua omogeneamente distribuita su tutta la massa. Per riscaldamenti rapidi la parte esterna del campione raggiunge valori di $p_{\text{H}_2\text{O}}$ più alti della parte interna: pertanto i calori di reazione esprimono un valore puramente statistico, se esaminati punto per punto.

Nelle due serie di sali considerate (cuprifera e nichelifera) ad una velocità di $12,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ abbiamo osservato una disidratazione apparentemente « omogenea » che è la stessa riportata da altri ricercatori, evidentemente tratti

in errore, citati nelle conclusioni. Rocchiccioli (1964) riporta addirittura un « processo continuo » di disidratazione da 70° a 250° C.

Nelle nostre termoanalisi i riscaldamenti sono stati effettuati a diverse velocità ed hanno permesso di rilevare che solo per incrementi inferiori a 5°/minuto si riesce a mettere in evidenza i dettagli di ogni effetto termico. Le DTA e TGA delle figg. 1-4 sono state eseguite a velocità di 2,3° C/minuto e riportano rispettivamente gli effetti endotermici e le perdite percentuali in peso in funzione della temperatura.

Le due serie di sali si comportano in modo nettamente diverso, giacché la disidratazione ha due meccanismi ben distinti nella serie contenente Cu^{2+} ed in quella contenente Ni^{2+} . Tale diversità va indubbiamente riferita ad un preciso motivo cristallografico e cioè ad una diversa disposizione delle sei molecole H_2O intorno allo ione metallico bivalente e, in minor misura, alla influenza dello ione metallico monovalente (Bose et al. 1963).

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

I tre sali di questa serie mostrano nelle DTA (fig. 1) e nella TGA (fig. 2) un comportamento qualitativamente molto simile caratterizzato dalla perdita iniziale di 4 H_2O e, a più alta temperatura, delle restanti 2 H_2O . I valori di

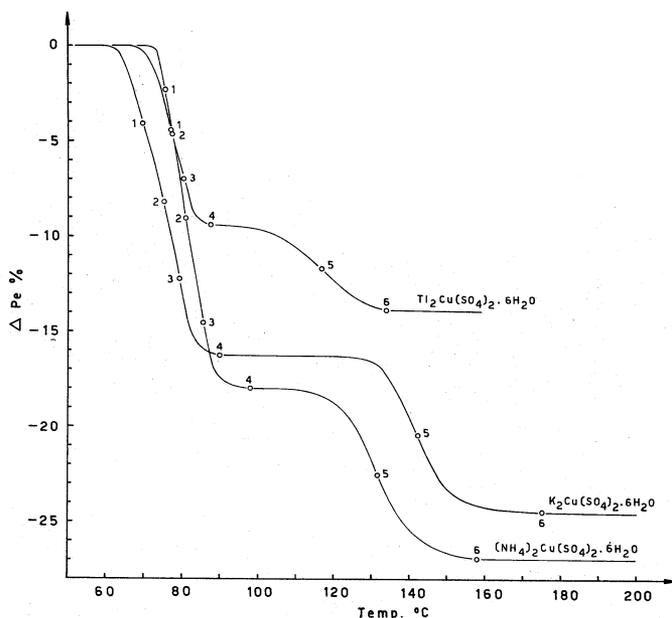


Fig. 2. - Perdita percentuale in peso con l'aumento della temperatura (serie del rame).

temperatura indicati dalle due figure mostrano anzitutto una netta separazione dei due effetti. Inoltre le temperature di inizio della disidratazione sono lievemente più basse per il sale potassico e molto simili per quelli talloso

e ammonico. Viceversa l'inizio della disidratazione delle ultime 2 H₂O avviene per il sale potassico a temperatura lievemente più alta che negli altri due.

Osservando più dettagliatamente le curve della DTA (fig. 1) si può notare nel sale ammonico una discontinuità nella pendenza della curva a circa 78° C. Questa discontinuità può essere attribuita ad una diversa energia di legame di due molecole d'acqua coordinate dallo ione metallico rispetto alle due successive. Ciò potrebbe indicare una leggera deviazione dalla simmetria tetragonale bipyramidale (vedi prossimo paragrafo) notata da Montgomery e Lingafelter (1964 a, b, 1966 a, b, c, 1967).

Una discontinuità si osserva anche nella seconda reazione di disidratazione del sale potassico.

Queste discontinuità non vengono rivelate nelle TGA: il motivo della discrepanza sta, come già si è notato, nel fatto che i termogrammi sono stati eseguiti a navicella scoperta. Si sottolinea peraltro che con navicella coperta si avrebbero fenomeni di condensazione di vapore acqueo sul coperchio che certamente falserebbero l'andamento dei fenomeni. Nelle curve della fig. 2 sono state segnate con cerchietti le posizioni teoriche per la perdita progressiva delle molecole d'acqua.

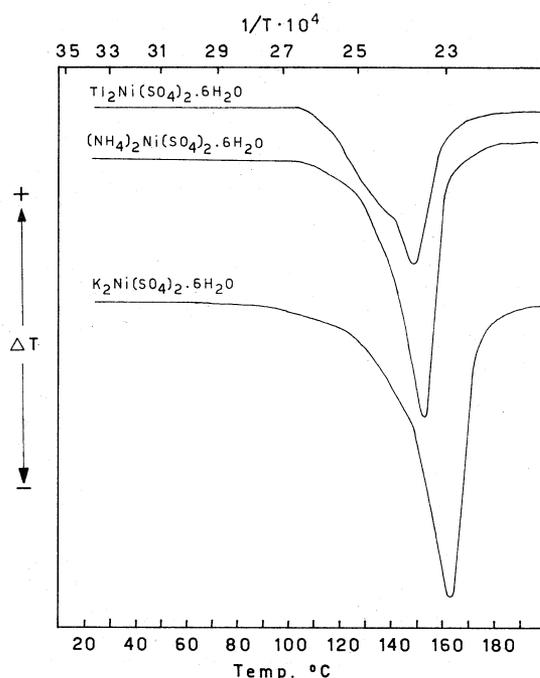


Fig. 3.

b) $M_2^I Ni(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$.

In questa serie i risultati sono completamente diversi dalla precedente. Nella fig. 3 sono riportati i valori ottenuti per mezzo della DTA e nella fig. 4 quelli ottenuti dalla TGA.

Nel primo caso si osserva che tutto il meccanismo di disidratazione viene espresso per ogni sostanza da un unico picco endotermico. Particolare interessante e comune ad ognuna di esse è che la fine della reazione avviene con una cinetica particolarmente lenta, sicché la curva si avvicina allo zero quasi asintoticamente.

Anche in questo caso, come nella serie precedente, il sale potassico richiede per la disidratazione totale un intervallo di temperatura maggiore che negli altri due. Tale intervallo è intermedio nel sale ammonico e più ristretto in quello talloso. Quest'ultimo presenta inoltre una discontinuità (a circa 143°C), probabilmente in corrispondenza dell'espulsione delle prime due molecole d'acqua.

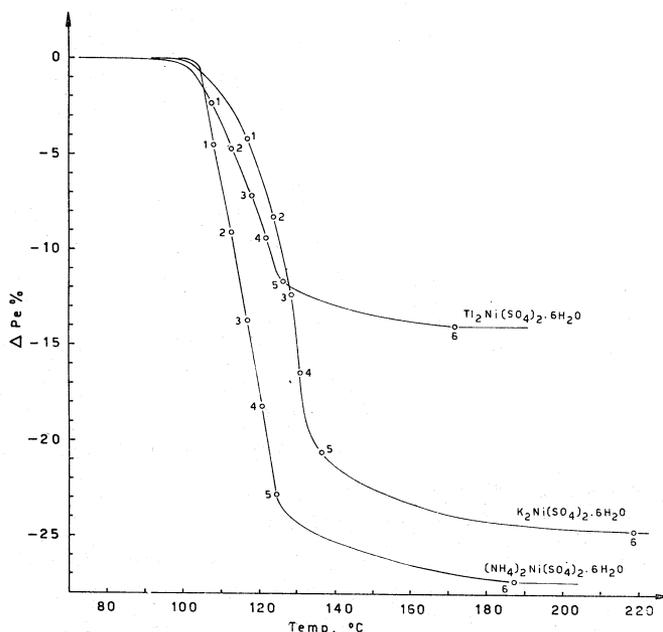


Fig. 4. - Perdita percentuale in peso con l'aumento della temperatura (serie del nichel).

Nelle TGA (fig. 4) si può osservare la perfetta concordanza con l'andamento notato nella DTA e si può valutare quantitativamente il fenomeno già segnalato e cioè la lentissima cinetica che caratterizza l'ultimo stadio della disidratazione. In tutte e tre le sostanze, mentre la perdita delle prime 5 H₂O è praticamente regolare e costante con la temperatura, il meccanismo di disidratazione per l'ultima molecola risulta evidentemente più complesso.

CONSIDERAZIONI CRISTALLOCHIMICHE.

Come si può rilevare dalle figg. 1-4 appare evidentissima la discontinuità del processo di disidratazione, in contrasto con quanto riportato da Rocchiccioli (1964). L'energia termica richiesta per la disidratazione è più alta per

il sale potassico, intermedia per quello ammonico e più bassa per quello talloso.

È interessante sottolineare che tale andamento è perfettamente corrispondente a quello già osservato dell'intervallo di disidratazione totale: sembra giustificato attribuire ambedue gli effetti alle dimensioni del raggio dello ione monovalente.

D'altra parte è confortante notare che l'entalpia $-\Delta H$ per ambedue le serie, cuprifera e nicheliferà, è uguale a parità di ione monovalente, come previsto da Griffith e Orgel (1957).

Le conclusioni da trarre dai diagrammi riportati si basano soprattutto su due punti: *a*) la coordinazione delle molecole d'acqua intorno allo ione bivalente, *b*) l'influenza dello ione monovalente sul complesso $M(6H_2O)^{2+}$.

Il primo punto è stato discusso negli ultimi dieci anni da Ananthanarayanan (1961, 1962, 1963) nel campo della spettroscopia Raman e infrarosso, da Bose et al. (1963 a, b) e da Bleaney et al. (1949) nel campo della risonanza magnetica, da Grum-Grzhimailo et al. (1962) nel campo della spettroscopia di assorbimento della luce, e infine, nel campo strutturistico da Margulis e Templeton (1962), Webb et al. (1963, 1965), Montgomery e Lingafelter (lett. cit.). Curve di disidratazione per diversi solfati doppi sono state riportate da Demassieux e Federoff (1938, 1941), Federoff (1941), Demassieux e Malard (1956), Kohler e Zaeske (1964). DTA per boussingaultite e schoenite sono riportate da Cocco (1952).

Le loro conclusioni non sono collegate e invece ammettono diverse possibilità per la stereochimica dei complessi esaidrati.

La teoria del campo cristallino creato da leganti di coordinazione implica che un complesso esacoordinato di un metallo della prima serie di transizione abbia generalmente una simmetria ottaedrica: nel caso del Cu^{2+} i calcoli lasciano prevedere una simmetria tetragonale bipyramidale.

I dati strutturali raccolti da Montgomery e Lingafelter non confermano questa teoria, ma invece lasciano concludere che vi sia, nella serie ammonica dei sali di Tutton, una diminuzione del grado di simmetria nell'esa-acquione. I complessi supposti ottaedrici risultano possedere simmetria tetragonale, quelli del rame simmetria rombica.

I risultati termooanalitici da noi ottenuti, escludono, anche nel caso della serie ammonica, qualunque distorsione ulteriore della simmetria bipyramidale tetragonale dello ione $Cu(6H_2O)^{2+}$ in un reticolo cristallino. Considerazioni analoghe si possono trarre da pochi dati segnalati recentemente da Ray (1967).

Nel caso del Ni^{2+} invece si ha una conferma della coordinazione ottaedrica. I diagrammi riportati mostrano una simultaneità dell'espulsione delle $6H_2O$, sia nelle DTA che nelle GTA, a meno di deboli effetti che verranno adesso discussi.

Sul secondo punto bisogna considerare che lo ione monovalente, a distanze variabili da 2,90 a 3,20 Å delle due molecole d'acqua cristallograficamente più vicine (Carapezza e Riva di Sanseverino 1967) potrebbe avere una certa importanza nel determinare l'andamento delle curve.

Mentre nel caso dei sali ammonico e potassico, sia la curva DTA che la TGA denotano un andamento quasi costante, nel caso dei sali tallosi si ha una variazione di andamento: ciò lascerebbe dedurre che lo ione Tl^+ ha una influenza nel campo delle forze di attrazione esercitato dallo ione bivalente sulle sei molecole H_2O .

Tale effetto sembra evidente anche nel caso della DTA per il $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$.

Si ha ragione di sostenere che l'introduzione di uno ione a raggio minore, $K^+ = 1,33 \text{ \AA}$, $Tl^+ = 1,40 \text{ \AA}$, $NH_4^+ = 1,48 \text{ \AA}$ (Pauling 1960), sia decisiva per tale effetto, che è parallelo alla diminuzione dei parametri della cella elementare nella serie isomorfa dei sali di Tutton.

Queste considerazioni potranno essere confermate da ulteriori studi su composti analoghi in cui Tl^+ sia lo ione monovalente.

Vorremmo infine discutere la natura della distorsione tetragonale nel caso dello ione $Cu(6 H_2O)^{2+}$. La maggior parte degli Autori riporta una struttura a bipiramide allungata (Dunn 1960), mentre dalle curve riportate (figg. 1 e 2), essendo due molecole d'acqua espulse nettamente dopo le altre quattro, sembrerebbe di trovarci di fronte ad una struttura a bipiramide schiacciata.

Ciò è previsto nell'ampia trattazione dell'effetto Jahn-Teller (1937) di Orgel e Dunitz (1957); essi giustificano per un complesso isolato $Cu(6 H_2O)^{2+}$ addirittura una coordinazione ottaedrica basata su criteri statistici, ma puntualizzano come la natura della distorsione allo stato cristallino sia condizionata da forze strettamente dipendenti dall'energia reticolare.

Concludendo, dalle osservazioni qui riportate e da dati strutturali da noi ottenuti, segue la supposizione che i sali di Tutton abbiano delle lacune di miscibilità e il loro isomorfismo (Hofmann 1931, Wyckoff 1953) possa ridursi in qualche caso ad isotopia. Le ricerche attualmente in corso consentiranno di verificare tale ipotesi che si ricollega al problema genetico illustrato nella introduzione.

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).
- BELLANCA A. e CARAPEZZA M., *L'afitalite nel sistema ternario $Na_2SO_4-K_2SO_4-CuSO_4$* , «Per. Miner.», 20, 271-307 (1951).
- BLEANEY B., PENROSE R. B. e PLUMPTON B. E., *Paramagnetic resonance in the copper Tutton salts*, «Proc. Roy. Soc. London» (A), 198, 406-427 (1949).
- BOSE A. e CHATTERJEE R., *Orthorhombic crystalline field theory of $Ni^{2+} \cdot 6 H_2O$ complexes*, «Proc. Phys. Soc. London», 82, 23-32 (1963).
- BOSE A., CHATTERJEE R. e CHAKRABORTY A. S., *Optical and magnetic behaviours of Ni^{2+} complex in crystalline salts*, «Param. Reson. Proc. Intern. Conf. Ist.», Jerusalem, 1962, 1, 155-159 (1963).

- CARAPEZZA M., *Ulteriore contributo alla conoscenza dell'afhtalite*, « Rend. Soc. Min. Ital. », **II**, 47–57 (1954).
- CARAPEZZA M. e MORANDI N., *Sulla genesi delle alterazioni montmorillonitiche nelle ialoclastiti della Val di Noto (Sicilia)*, « Miner. Petrogr. Acta », **12**, 163–180 (1966).
- 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. Petrogr. Acta », **13**, 321–338 (1967).
- CAROBBI G., « Mineralogia », Sansoni Ed. Scientifiche, Firenze, p. 319 (1958).
- CIPRIANI C., *Ricerche sulla boussingaultite manganesifera di Larderello*, « Rend. Soc. Min. Ital. », **14**, 124–137 (1958).
- COCCO G., *Analisi termica differenziale di alcuni solfati*, « Per. Miner. », **21**, 103–141 (1952).
- DEMASSIEUX N. e FEDEROFF B., *Deshydratation du sulfate double de nickel et de potassium*, « Compt. Rend. », **206**, 1649–1651 (1938).
- DEMASSIEUX N. e FEDEROFF B., *Contribution a l'étude des sulfates simples et doubles de quelque metaux de la série magnésienne*, II. « Ann. Chim. », **11**, 215 (1941).
- DEMASSIEUX N. e MALARD C., *Etude thermogravimétrique des sulfates simples et doubles de nickel et de potassium, rubidium et cesium*, « Compt. Rend. », **245**, 1544–1546 (1957).
- DUNN T. M., *Modern coordination chemistry*, J. Lewis and R. G. Wilkins Ed., London (1960).
- FEDEROFF B., *Contribution a l'étude des sulfates simples et doubles de la série magnésienne*, I. « Ann. Chim. », **11**, 154 (1941).
- GARN P. D., *Thermoanalytical methods of investigation*, « Acad. Press. » New York, p. 57 (1965).
- GRIFFITH J. H. E. e ORGEL L. E., *Ligand field theory*, « Quart. Rev. Chem. Soc. London », **11**, 381–393 (1957).
- GRIMES M. W., KAY H. F. e WEBB M. W., *The crystal structure of ammonium nickel sulfate hexahydrate*, « Acta Cryst. », **16**, 823–829 (1963).
- GRUM-GRZHIMAILO S. V., BRILLIANTOV N. A., VOLKOVA N. V., DOBRZHANSKII G. F. e SVIRIDOV D. T., *Spectra of light absorption by single crystals of nickel ammonium sulphate at temperatures from 290° to 1.7° K*, « Kristallografiya », **7**, (1), 84–88 (1962).
- HOFMANN W., *Die Struktur der Tuttonsche Salze*, « Z. Krist. », **78**, 279–333 (1931).
- KOHLER K. e ZAESKE P., *The thermochemistry of hydrates*, IV. *Isotypic relations between the Tutton double sulfates of the $NH_4Me(II)$ series and their decomposition products*, « Z. Anorg. Allg. Chem. », **331**, 17–26 (1964 a).
- KOHLER K. e ZAESKE P., Idem. *Isotypic relations between the Tutton double sulfates of the $KMe(II)$ series and their decomposition products*, « Z. Anorg. Allg. Chem. », **331**, 27–34 (1964 b).
- JAHN H. A. e TELLER E., « Proc. Roy Soc. London », (A), **161**, 220 (1937).
- MARGULIS T. N. e TEMPLETON D. H., *Crystal structure and hydrogen bonding of magnesium ammonium sulfate hexahydrate*, « Z. Krist. », **117**, 344–000 (1962).
- MONTGOMERY H. e LINGAFELTER E. C., *The crystal structure of Tutton 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. LINGAFELTER E. C., Idem. III. *Copper ammonium sulfate hexahydrate*, « Acta Cryst. », **20**, 659–662 (1966 a).
- MONTGOMERY H. e LINGAFELTER E. C., Idem. IV. *Cadmium 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.
- 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).
- ORGEL L. E. e DUNITZ J. D., *Stereochemistry of cupric compounds*, « Nature », **179**, 462–465 (1957).

- PAULING L., *The nature of the chemical bond*, «Cornell Univ. Press, Ithaca», N. Y., p. 518 (1960).
- RAY G., *X-ray studies of partially dehydrated phases of some paramagnetic Tutton salts*, «Acta Cryst.», 22, 771-774 (1967).
- ROCCHICCIOLI C., *Thermogravimetry and infrared absorption spectrography of several double sulfates of the magnesium series, I. Thermolysis curves*, «Mikrochim. Ichnoanal. Acta», II, 234-237 (1964).
- WEBB M. 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), 13f (1953).