

STUDI SASSARESI

Sezione III

1975

Volume XXIII

ANNALI DELLA FACOLTÀ DI AGRARIA DELL'UNIVERSITÀ
DI SASSARI

DIRETTORE: O. SERVAZZI

*COMITATO DI REDAZIONE: M. DATTILO - F. MARRAS - A. MILELLA - E. PAMPALONI
P. PICCAROLO - A. PIETRACAPRINA - G. PRATELLI - R. PROTA - G. RIVOIRA - C. TESTINI
G. TORRE - A. VODRET*



ORGANO UFFICIALE
DELLA SOCIETÀ SASSARESE DI SCIENZE MEDICHE E NATURALI

GALLIZZI - SASSARI - 1976

St. Sass. III Agr.

Istituto di Chimica Agraria
Istituto di Chimica Organica

Determinazione spettroscopica della geometria del rame (II) adsorbito su bentonite.

M. A. FRANCO e C. GESSA

Le titolazioni potenziometriche di bentoniti sature o insature hanno rilevato la presenza di un terzo tratto tamponato che è stato attribuito a gruppi reticolari, probabilmente gruppi di silanolo $-\text{SiOH}$ (10).

Per verificare la validità di tale ipotesi è apparso opportuno trattare il minerale argilloso con diazometano secondo la tecnica proposta da Berger (3) (4) opportunamente modificata al fine di metilare le funzioni debolmente acide.

In una prima nota (11) sono stati riportati alcuni risultati ottenuti su materiale H-saturato ed è stato osservato che dopo il trattamento lo spettro IR delle bentoniti presentava bande di assorbimento a 2940, 2860, 1470-1460 cm^{-1} che non erano presenti nei campioni non metilati. Tali bande sono state attribuite a effetti di stiramento e di deformazione dei legami C-H e $-\text{CH}_3$, rispettivamente (1) (2) e sono state interpretate come risultato della metilazione con formazione di legami Si-O- CH_3 in accordo con altri Autori (7) (8) (9) (12) (13).

Successivamente, prove preliminari di metilazione effettuate su argilla saturata con ioni diversi hanno messo in evidenza che la reazione è notevolmente influenzata dal tipo di ione adsorbito e che la Cu-bentonite ha un comportamento molto interessante ed è particolarmente adatta ad una indagine all'ESR onde evidenziare l'influenza della metilazione sul rame adsorbito.

Lo scopo di questa nota è quello di caratterizzare spettroscopicamente la bentonite Cu^{2+} saturata al fine di stabilire la geometria dello ione nel complesso di scambio e la sua distribuzione nell'interfacies.

Tali informazioni risultano di grande interesse in quanto forniscono utili indicazioni sui siti di scambio.

MATERIALI E METODI

È stata utilizzata una bentonite di Uri dalla quale è stata estratta la frazione inferiore a 2μ .

L'argilla è stata trattata con una soluzione acquosa di HCl (1 N) e quindi lavata e dispersa in acqua distillata. La sospensione è stata sottoposta a ripetuti trattamenti con una soluzione acquosa di CuCl_2 (1 N).

Per eliminare il sale in eccesso la bentonite è stata prima lavata in acqua distillata e poi messa a dializzare. La Cu-bentonite così preparata è stata separata dalla fase liquida mediante liofilizzazione.

Lo spettro elettronico è stato eseguito in riflettanza sulla polvere microcristallina utilizzando un apparecchio Beckman DK-2A. Lo spettro ESR è stato registrato a temperatura ambiente sulla polvere di Cu-bentonite usando uno spettrometro Varian 4502-11 con frequenza di modulazione di 100 K-HZ.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Lo spettro elettronico in riflettanza (fig. 1) nella zona compresa tra 2000 e 500nm presenta oltre a due bande armoniche vibrazionali, una banda molto allargata con massimo di assorbimento a 750 nm (13333 cm^{-1}) che deve essere assegnata ad una transizione $d \rightarrow d$ tra le configurazioni elettroniche dello ione Cu^{2+} .

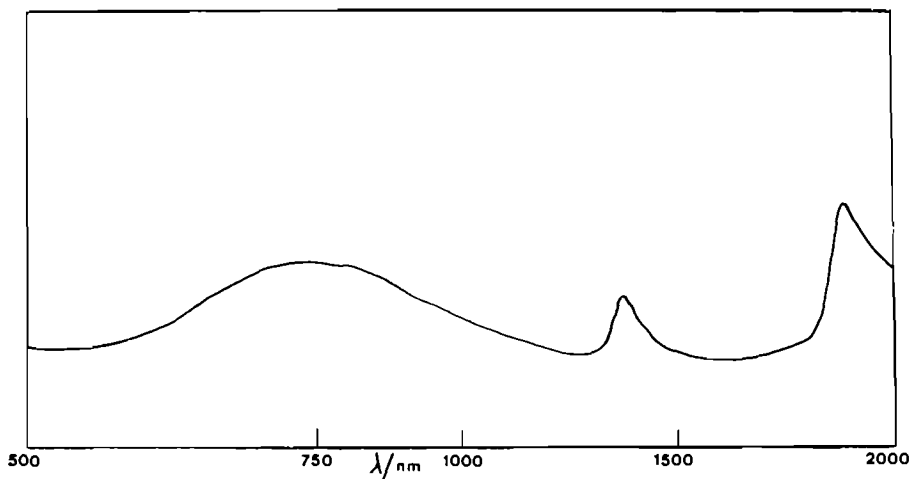


Fig. 1 - Spettro in riflettanza della Cu-bentonite

La posizione di questa banda indica che lo ione Cu^{2+} si trova in una coordinazione di tipo ottaedrico. La larghezza presentata dalla banda potrebbe indicare che la geometria del complesso dello ione Cu^{2+} è sottoposta ad una distorsione tetragonale (6).

Per verificare la presenza di questo tipo di distorsione abbiamo registrato lo spettro ESR su un campione in polvere della Cu-bentonite.

Tale spettro, riportato in figura 2, presenta due valori di g ad indicare una situazione di simmetria assiale del complesso di Cu^{2+} (5). Il segnale di g_{\parallel} presenta la struttura iperfine costituita da quattro bande caratteristiche di tutti gli spettri dello ione Cu^{2+} .

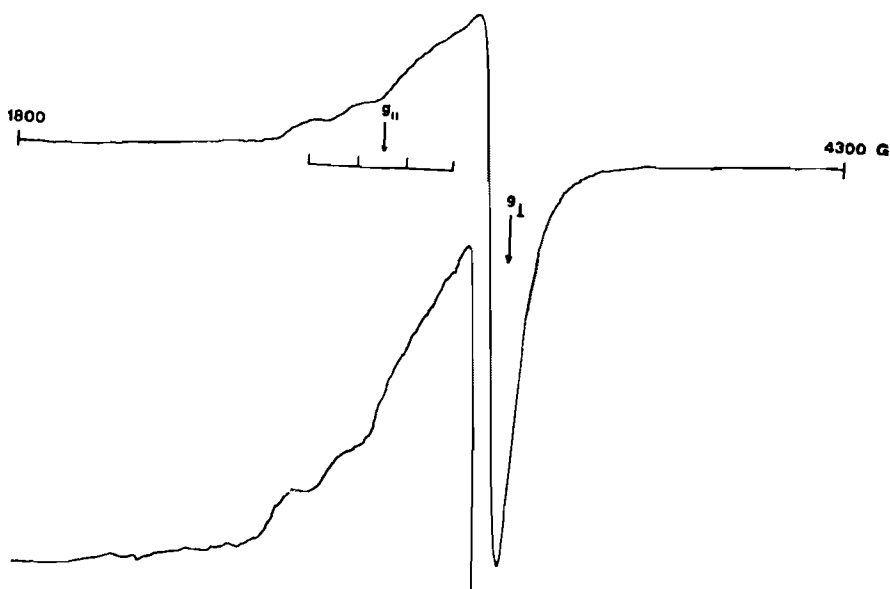


Fig. 2 - Spettro ESR a temperatura ambiente della Cu-bentonite in polvere policristallina.

Poichè il valore di g_{\parallel} è maggiore di quello di g_{\perp} , risulta immediato stabilire che lo ione Cu^{2+} si trovi in una situazione ottaedrica con distorsione ottagonale allungata in cui quattro ossigeni del piano molecolare si trovano ad una distanza di legame inferiore rispetto a quella di due atomi di ossigeno in posizione assiale.

Sempre facendo riferimento alla relativa posizione di g_{11} e g_1 , è possibile stabilire che la configurazione elettronica del rame (II) sia di tipo $(xz)^2 (yz)^2 (xy)^2 (z^2)^2 (x^2-y^2)$.

Il fatto che la coordinazione ottaedrica di tutti gli ioni Cu^{2+} adsorbiti si manifesta con una identica geometria è di particolare interesse in quanto permette di supporre che l'interfacies sia interessata ad una distribuzione ionica uniforme ed i siti di scambio in cui il rame (II) è alloggiato siano equivalenti.

RIASSUNTO

La spettroscopia di risonanza di spin elettronico ha permesso di caratterizzare la geometria attorno allo ione rame (II) adsorbito nella bentonite di Uri e la sua distribuzione nell'interfacies. Dai risultati ottenuti si può affermare che le posizioni occupate dagli ioni rame (II) sono ottaedriche e tutte equivalenti dal punto di vista geometrico.

SUMMARY

The geometry about the copper-ion (II), absorbed in the bentonite of URI (Sardinia) and its distribution on the interfacies has been established by ESR spectroscopy.

The results obtained point out that all positions, occupied by copper-ions (II), are octahedral and show to have the same geometry.

BIBLIOGRAFIA

- 1) MARGARETA AVRAM, GH. MATEESCU, 1966 — Infrared Spectroscopy; Application in organic chemistry. - Wiley Interscience N.Y.
- 2) L. J. BELLAMY, 1960 — The infrared spectra of complex molecules. - Methuen London.
- 3) G. BERGER, 1941 — The structure of montmorillonite: Preliminary communication on the ability of clays and clay minerals to be methylated. - Chem. Weekblad, 38, 42/3.
- 4) G. BERGER, 1947 — The structure of montmorillonite: Preliminary communication on the capacity of clays and clay minerals to be methylated. - Compt. Rend. Pedol. Conf. Mediterran. 119/22.
- 5) A. CARRINGTON, H. C. LOUGUET, 1960 — Risonanza di spin elettronico in composti cristallini dei materiali di transizione. - Higgins, Quart. Rev., 14, 427.
- 6) COTTON, WILKINSON, 1968 — Chimica Inorganica, Casa Editrice Ambrosiana.

- 7) H. DEUEL, 1957 — Organische Derivate von Tonmineralien. - *Agrochimica* 1, 248/67.
- 8) E. EKKA, J. J. FRIPIAT, 1956 — Etude des groupes hydroxyles de surface de la kaolinite. II Variation de la capacité d'échange de bases en fonction du pH. - Vostrang 6^o Congrès Intern. Sci. Sol., Paris A, 215.
- 9) J. J. FRIPIAT, M. C. GASTUCHE, G. VANCOPERNOLLE, 1954 — Les groupes hydroxyles de surface de la kaolinite et sa capacité d'échange ionique. - 5^o Congrès Intern. Sci. Sol. - Léopoldville 2, 401/22.
- 10) C. GESSA, 1973 — Interrelationship of a third buffer range with pH-dependent and permanent charge in bentonite. - *Geoderma* 10-299/306.
- 11) C. GESSA, M. A. FRANCO, 1974 — Caratterizzazione dell'H-bentonite metilata con diazometano. - *Studi Sass. Sez. III, XXII*, 354/62.
- 12) J. L. MARTIN-VIVALDI, C. DEL PINO VAZQUEZ, 1956 — Study of the surface of silicates with a laminar structure by methylation with diazometano. I Minerals of the kaolin group. - *Trabajos reunion Intern. Reactividad Solidos* 3^o Madrid, 2; 459/79.
- 13) J. L. MARTIN-VIVALDI, C. DEL PINO VAZQUEZ, J. CANO RUIZ, 1958 — II Minerals of the montmorillonite group. *Ibid.* 505/13.