

# Constantes cristalográficas del $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

por J. M. AMIGÓ \*, C. MIRAVITLLES \*\* y M. FONT-ALTABA \*\*

## RESUMEN

Los parámetros reticulares deducidos en el presente trabajo se comparan con los obtenidos por Strock (1933). Se observan diferencias en el valor del parámetro  $a$  y en el grupo espacial.

El diagrama de polvo ha sido interpretado usando los datos de los diagramas de cristal único, y los parámetros definitivos han sido calculados por interpolación gráfica.

## SUMMARY

The structural constants deduced in the present work have been compared with the ones obtained by Strock (1933). The differences are the length of  $a$  and the spatial group.

The X-ray powder diagram has been interpreted and final lattice parameters calculated by graphical interpolation.

## I. INTRODUCCIÓN

Los cristales de  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fueron descritos por JAEGER (1904) como pertenecientes al sistema rómbico. Posteriormente STROCK (1933) después del estudio de varios cristales llegó a la conclusión de que eran monoclinicos. En la tabla I se comparan las relaciones paramétricas obtenidas por JAEGER mediante medidas goniométricas con las obtenidas por STROCK y por nosotros a partir de mediciones goniométricas y roentgenográficas.

TABLA I

Jaeger	Strock	Presente trabajo
Rómbico	Monoclinico	Monoclinico
a: b: c =	a: b: c =	a: b: c =
2.2212: 1: 1.8003	1.1132: 1: 0.7030	2.2254: 1: 0.7028
	$\beta = 98^\circ 39'$	$\beta = 98.6^\circ$

\* Departamento de Geología. Universidad de Bilbao.

\*\* Sección de Cristalografía, Instituto "Jaime Almera" C. S. I. C. Barcelona y Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparación del complejo

El compuesto fue preparado siguiendo el método del "inorganic synthesis" (1960). Los cristales obtenidos son de color rojo y hábito prismático.

### 2.2. Determinación de las constantes cristalográficas

Se han realizado diagramas oscilantes y Weissenberg, obteniéndose ecuador y tres niveles según 001, mediante una cámara Weissenberg de integración, modelo Nonius, de 57,3 mm de diámetro.

Los diagramas de polvo del complejo se han realizado utilizando un difractómetro Philips, modelo PW 1010. Las condiciones de trabajo del difractómetro han sido: ranura receptora 0,1 mm, divergencia de ranura  $1/4^\circ$  desde  $2\theta = 4^\circ$  hasta  $2\theta = 8^\circ$ ,  $1/2^\circ$  desde  $2\theta = 8^\circ$  hasta  $2\theta = 18^\circ$ , y  $1^\circ$  desde  $2\theta = 18^\circ$  hasta  $2\theta = 70^\circ$ , RM 8 y 16, TC 4 y velocidad de  $1^\circ/\text{minuto}$ .

Los diagramas han sido realizados con radiación  $K_{\alpha}$ , Fe,  $\lambda = 1,9370 \text{ \AA}$ .

### 2.3. Difractómetro automático de cristal único

Utilizando cristales de  $0,50 \times 0,1 \times 0,2 \text{ mm}$ , se obtuvieron de nuevo por medio de un difractómetro automático de cristal único SYNTEX, modelo P1, las constantes cristalográficas.

## III. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Las constantes estructurales deducidas en el presente trabajo se comparan con las dadas por STROCK en la tabla II. Se observan diferencias en el valor del parámetro  $a$  y en el grupo espacial.

TABLA II

	a	b	c	$\beta$	Grupo espacial	Z
Strock	11.80	10.60	7.42 $\text{\AA}$	$98^\circ 39'$	Pm, $P2_1/m$ o $P2_1$	2
Presente trab.	23.59	10.60	7.45	$98^\circ 6'$	$P2_1/a$	4

El valor del parámetro  $a$  encontrado por nosotros es el doble del obtenido por STROCK; esto concuerda con el grupo espacial del compuesto, que tiene un plano de deslizamiento con traslación a lo largo de  $a$ . STROCK sugiere dos grupos espaciales sin plano de deslizamiento debido a que los diagramas oscilantes realizados por él, no le permitieron establecer la existencia de dicho plano de deslizamiento. La caracterización del grupo espacial  $P2_1/a$  viene dada por las extinciones características de las "International Tables for X-Ray Crystallography" (tabla III).

TABLA III

hkl: sin condiciones . . . h0l:  $h=2n$   
 h00:  $h=2n$  . . . . . OkO:  $k=2n$

El diagrama de polvo ha sido interpretado usando los datos de los diagramas de cristal único. El refinamiento de los parámetros se ha hecho por interpolación gráfica y aproximaciones sucesivas.

TABLA IV

Datos experimentales $\lambda$	$t_r$	hkl	Datos calculados $\lambda$
11.66	48	200	11.67
7.83	20	210	7.84
6.025	20	$\bar{1}11$	6.032
5.840	34	400	5.838
5.644	28	$\bar{2}11$	5.647
5.292	42	020	5.300
5.122	100	410	5.114
4.928	28	$\bar{4}01$	4.927
4.833	42	220	4.826
4.530	26	311	4.532
4.472	62	$\bar{4}11$	4.468
4.290	25	401	4.293
4.150	20	$\bar{2}21$	4.150
3.920	100	420	3.924
3.890	57	600	3.892
3.527	8	$\bar{1}12$	3.513
3.479	34	012	3.483
3.469	31	$\bar{2}12$	3.466
		$\bar{3}11$	3.461
		$\bar{4}12$	3.183
3.173	13	710	3.182
3.125	42	$\bar{2}31$	3.122
3.069	13	$\bar{7}11$	3.076
3.048	13	$\bar{7}22$	3.047
		521	3.043
3.032	17	312	3.032
		022, 231	3.027
2.942	14	402	2.937

Recibido para su publicación 1 septiembre 1973

En la tabla V se encuentran los resultados obtenidos utilizando los parámetros Weissenberg afinados por medio del diagrama de polvo, y los parámetros calculados en el difractómetro automático. Ambos resultados concuerdan perfectamente dentro de las limitaciones de las técnicas utilizadas.

TABLA V

	$a$	$b$	$c$	$\beta$
A)	23.59 Å	10.60 Å	7.45 Å	98.6°
B)	23.609 (02)	10.606 (07)	7.427 (15)	98.23° (4)

A) Weissenberg refinados por diagrama de polvo.  
 B) Difractómetro automático.

STROCK cita la existencia de una prodigiosa macla ("prodigious twinning"), que provoca una pseudo-simetría entre (001) y (101) presentando el mismo ángulo que existe entre (001) y (100).

Después del estudio de diversos ejemplares tanto desde el punto de vista óptico como roentgenográfico no se ha encontrado en nuestros cristales ninguna evidencia de la macla citada por STROCK, lo que confirma el grupo espacial y el valor del parámetro  $a$  dado en el presente trabajo. Finalmente, y como comprobación se ha utilizado el programa o "test" del "Software" básico del difractómetro P1 "SYNTEX" para comprobar la posible existencia de una macla; dicho "test" de probada eficacia ha confirmado todo lo expuesto anteriormente.

La evidencia de la macla descrita por STROCK es únicamente morfológica, no presentando otros argumentos que lo demuestren; pudiéndose pues, concluir que en los cristales estudiados por nosotros no se encuentra dicha macla.

Los autores del presente trabajo agradecen al profesor CORONAS y al doctor GARCÍA GONZÁLEZ del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona por facilitarnos los cristales del complejo estudiado.

#### BIBLIOGRAFÍA

- AMIGÓ, J. M., GONZÁLEZ GARCÍA, J., MIRAVITLLES, C. (1970): J. Thermal Anal. 3, 169.  
 HENRY, N. F. M., and LONSDALE, K. (Editors) (1952): International Tables for X-Ray Crystallography., I.U.C. I., 90.  
 JAEGER, F. M. (1904): Z. Krist., 39, 567.  
 STROCK, L. W. (1933): Z. Krist., 86, 42.  
 ROCHOW, E. G. (Editor) (1960): Inorganic Synthesis McGraw Hill., VI, 174.