

7

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

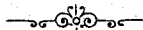
Estratto dal vol. IV, serie 6^a, 2° sem., fasc. 1-2. — Roma, luglio 1926.

Sugli ossidi e idrati del cobalto:
struttura cristallina dell'ossido
e dell'idrato cobaltosi.

NOTA

DI

G. NATTA e A. REINA



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

1926

Chimica. — *Sugli ossidi e idrati del cobalto: struttura cristallina dell'ossido e dell'idrato cobaltosi.* Nota di G. NATTA e A. REINA presentata ⁽¹⁾ dal socio G. BRUNI.

La questione tanto dibattuta dell'esistenza di alcuni ossidi di nichel, collegata d'altro lato al problema dell'esistenza del nichel trivalente o tettrivalente, e la particolare posizione del cobalto, tra il ferro e questo elemento, ci indussero ad iniziare lo studio degli ossidi del cobalto, valendoci dei metodi di analisi röntgenografica. Spesso l'analisi chimica solita e la determinazione di proprietà fisiche, come densità, ecc., si dimostrano insufficienti nello stabilire l'esistenza di sottossidi e di ossidi non corrispondenti

(1) Nella seduta del 3 giugno 1926.

alla valenza normale del metallo; più di una volta nella miscela di ossidi, tra di loro o col metallo, aventi casualmente composizioni particolari, si credette di scoprire ossidi intermedi. In questo campo i metodi di analisi röntgenografica possono indubbiamente essere di grande aiuto al chimico, come lo attestano recenti lavori.

Se esaminiamo la abbondante ma incerta letteratura degli ossidi di cobalto e di nichel, si osserva come per tutti e due i metalli varii sperimentatori credettero di individuare ossidi del tipo Me_2O , MeO , Me_3O_4 , Me_2O_3 , e per il nichel l'ossido NiO_2 . Ma, specialmente per gli ossidi di nichel, contraddittori sono i pareri dei varii sperimentatori.

Con l'esame röntgenografico il prof. G. R. Levi ⁽¹⁾ dimostrò l'inesistenza del sottossido di nichel Ni_2O , miscela di ossido e di metallo, e recenti lavori ⁽²⁾ coi raggi X pare accertino che esista solo l'ossido NiO cristallino e forse il NiO_2 amorfo. Queste conclusioni sarebbero in accordo con i risultati di Bellucci ⁽³⁾, che, partendo da considerazioni puramente chimiche, dimostrò che esistono solamente l'ossido NiO ed il perossido NiO_2 , mentre i prodotti di composizione intermedia non rappresenterebbero altro che miscele provenienti da una decomposizione più o meno completa del perossido, per sè poco stabile.

La struttura cristallina degli ossidi di cobalto non è stata sinora studiata. Solo recentemente Hedwall ⁽⁴⁾ esaminò, ma in modo del tutto incompleto, gli ossidi CoO e Co_3O_4 con i raggi X e con il metodo di Debye; ma tale autore si arrestò alla semplice lettura della posizione delle linee nei fotogrammi, non solo non indagò sulla disposizione atomica, ma neppure determinò il sistema cristallino a cui tali ossidi appartengono: non mi risulta poi che abbia controllato con analisi i prodotti esaminati.

Se si pensa che un prodotto che abbiamo ricevuto da una delle principali ditte estere di prodotti chimici, e precisamente l'ossido cobaltoso di Kahlbaum, puro per analisi, diede all'esame coi raggi X un complesso di linee non ordinabili, tra le quali non figurava che debole qualcuna del CoO , si comprende come non sia indifferente accertarsi della composizione di un prodotto in esame.

Noi abbiamo preparato, sia con i metodi descritti dalla letteratura, sia con altri metodi, i vari ossidi di cobalto e di ogni prodotto abbiamo controllato la composizione con l'analisi chimica.

Dell'ossido e dell'idrato di cobalto bivalente riferiamo in questa prima Nota, dell'ossido salino e degli ossidi e idrati del cobalto trivalente in altre.

(1) G. R. LEVI e G. TACCHINI, «Gazzetta Chim. Ital.», 55, 1°, 28.

(2) G. L. CLARK, W. C. ASBURY e R. M. WICK, «Journ. Am. Chem. Soc.», 47, (1925), 2661.

(3) I. BELLUCCI ed E. CLAVARI, «Gazzetta Chim. Ital.», 14, 2°, 234.

(4) «Zeitschr. für anorg. Chem.», 120, 327 (1922).

Però sin d'ora facciamo notare come tutt'altro che semplice si presenti la preparazione dell'ossido cobaltico, e come molti prodotti, descritti come tali, ed all'analisi risultanti di composizione vicinissima al Co_2O_3 , non siano che miscele ad alto tenore di Co_3O_4 , le cui linee sole si ritrovano nei fotogrammi.

Ossido cobaltoso. Avendo riscontrato estremamente impuri i prodotti del commercio, abbiamo preparato tale ossido per riscaldamento dell'idrato cobaltoso a 200° in corrente di azoto. L'idrato usato era stato preparato pure da noi ed in precedenza analizzato e fotografato (vedi in seguito). Dall'analisi di tale ossido eseguita determinando il cobalto come cobalto metallico, si ottenne una percentuale di Co del 78.11 (teorica calcolata per il CoO: 78.66).

L'ossido cobaltoso fu fotografato con il solito metodo delle polveri, impiegando la radiazione emessa da un tubo Coolidge ad elettroni ad anticatodo di nichel sotto una tensione di 35 KV.

Le linee del fotogramma, estremamente semplice, si ordinano bene nel sistema monometrico e per una struttura a faccie centrate, tipo cloruro di sodio. Le intensità calcolate per tale ipotesi si accordano bene con quelle osservate come risulta dalla seguente tabella.

TABELLA I. - CoO - Anticatodo di nichel.

| | λ | sen $\theta/2$ | d | a | I. oss. | I. calcolata |
|-----|-----------|----------------|-------|-------|---------|--------------|
| 111 | α | 0.3447 | 2.402 | 4.165 | f | 162 |
| 002 | α | 0.3969 | 2.087 | 4.174 | ff | 467 |
| 220 | α | 0.5592 | 1.481 | 4.190 | ff | 403 |
| 113 | α | 0.6543 | 1.266 | 4.200 | mf | 109 |
| 222 | α | 0.6837 | 1.212 | 4.200 | f | 182 |
| 331 | α | 0.8573 | 0.967 | 4.215 | mf | 108 |
| 204 | α | 0.8810 | 0.940 | 4.205 | ff | 760 |
| 224 | α | 0.9586 | 0.864 | 4.235 | fff | 1195 |

Come lato della cella elementare contenente 4 molecole risulta a 4,22 Å. È fortissima l'analogia cristallografica tra l'ossido di cobalto e quello di nichel, pure cubico, come risulta dalle dimensioni delle due celle che differiscono per meno di 0.1 Å nella grandezza di a .

Assumendo come diametro atomico dell'ossigeno 1.30, quale risulta dagli altri ossidi, si calcola come diametro dell'ione Co^{++} 2.92 Å, valore

leggermente superiore a quello che si deduce dagli altri sali di cobalto bivalente.

Come densità si ricava, in base alle dimensioni della cella elementare, 6.62. Essendo molto discordi i valori sperimentali pubblicati sinora ⁽¹⁾ abbiamo determinato il peso specifico del prodotto preparato da noi, che, sia all'analisi chimica che a quella röntgenografica, appariva sufficientemente puro, ed abbiamo ottenuto sperimentalmente valori in accordo, entro i limiti di osservazione, col valore precedentemente calcolato.

Idrato cobaltoso. — L'esame mediante i raggi X di questo idrato era già stato annunciato da uno di noi ⁽²⁾ in un precedente lavoro sugli idrati di cadmio e di nichel. Fu fotografato dapprima, col metodo delle polveri, il prodotto ottenuto per precipitazione da una soluzione bollente di cloruro di cobalto con una soluzione calda diluita di idrato sodico, lavato con acqua, alcool ed etere e seccato in stufa a 80° in corrente di azoto. In queste condizioni non si ha ossidazione apprezzabile durante l'essiccamento e si ottengono dall'analisi valori vicini al teorico. Le linee del fotogramma, ottenuto con un tubo Coolidge ad elettroni ad anticatodo di nichel, si ordinano bene nel sistema romboedrico: la migliore concordanza nei valori calcolati del lato *a* della cella (rappresentata secondo gli assi del sistema esagonale) si ha per un rapporto assiale *c/a* 1.46.

Nella seguente tabella sono calcolate le distanze reticolari *d* delle singole faccie di indici *h, k, l*, il seno dell'angolo di riflessione, il lato *a* della cella elementare, le intensità osservate e quelle calcolate in base ad una ipotesi di struttura, analoga a quella calcolata per gli idrati di nichel e di cadmio e definita dalle seguenti coordinate degli atomi di cobalto e di ossigeno: Co: (0, 0, 0); O: (2/3, 1/3, *u*), (1/3, 2/3, -*u*) per i valori di *u*: 1/3 ed 1/4.

Il parametro *u* che definisce la posizione dell'atomo di ossigeno non si può determinare con esattezza; forse il miglior accordo con le intensità osservate lo si avrebbe per un valore intermedio tra 1/3 ed 1/4: mentre, come già si disse per l'idrato di nichel, il valore 1/3 è quello che permette nella cella elementare l'assettamento più regolare degli atomi, se si ammette che questi abbiano le dimensioni determinate dai diametri atomici, che si calcolano da quei composti che sono noti con sicurezza.

Nella figura è rappresentato il romboedro elementare contenente 3 molecole Co(OH)₂, inscritto nel prisma esagono di lato *a* ed altezza 3 *c*. Per il lato della cella elementare troviamo una lunghezza di 3.19 Å, valore abbastanza vicino a quello, determinato da uno di noi, dell'idrato di nichel.

(1) PLAYFAIR e JOULE, « Chem. Soc. Mem. », 2 (1845) 401; 3 (1848) 45, trovarono una densità di 5.68; LACHAND e LEPIERRE, « Compt. Rend. », 115 (1892) 115; « Bull. Soc. Chim. » 3 7 (1892) (600) di 6.7.

(2) G. NATTA, « Rend. R. Acc. Lincei », vol. 2° (1925), 2° sem., fasc. II.

TABELLA II. - $\text{Co}(\text{OH})_2$ - *Anticatodo di nichel.*

| hilk | λ | sen $\theta/2$ | d | a | I. oss. | I. calcolata per | |
|----------------|-----------|----------------|-------|------|---------|------------------|---------|
| | | | | | | u = 1/3 | u = 1/4 |
| 0001 | α | 0.1788 | 4.632 | 3.15 | f | 185 | 514 |
| 10 $\bar{1}$ 0 | α | 0.2998 | 2.762 | 3.18 | mf | 176 | 176 |
| 0002 | α | 0.3491 | 2.371 | 3.25 | fff | 1294 | 1030 |
| 10 $\bar{1}$ 1 | | | | 3.18 | | | |
| 10 $\bar{1}$ 2 | α | 0.4613 | 1.784 | 3.19 | ff | 668 | 728 |
| 11 $\bar{2}$ 0 | α | 0.5196 | 1.596 | 3.19 | f | 550 | 469 |
| 0003 | | | | 3.26 | | | |
| 11 $\bar{2}$ 1 | α | 0.5490 | 1.508 | 3.19 | mf | 80 | 232 |
| 20 $\bar{2}$ 0 | α | 0.6030 | 1.373 | 3.17 | dd | 30 | 34 |
| 10 $\bar{1}$ 3 | α | 0.6129 | 1.351 | 3.18 | mf | 590 | 262 |
| 20 $\bar{2}$ 1 | α | 0.6276 | 1.320 | 3.18 | mf | 376 | 265 |
| 11 $\bar{2}$ 2 | | | | 3.20 | | | |
| 20 $\bar{2}$ 2 | α | 0.6973 | 1.187 | 3.20 | mf | 260 | 288 |
| 11 $\bar{2}$ 3 | α | 0.7458 | 1.110 | 3.18 | m | 450 | 140 |
| 10 $\bar{1}$ 4 | α | 0.7793 | 1.062 | 3.19 | md | 260 | 53 |
| 12 $\bar{3}$ 0 | α | 0.7983 | 1.037 | 3.17 | mf | 100 | 273 |
| 20 $\bar{2}$ 3 | | | | 3.20 | | | |
| 12 $\bar{3}$ 1 | α | 0.8180 | 1.012 | 3.17 | f | 540 | 445 |
| 12 $\bar{3}$ 2 | α | 0.8745 | 0.948 | 3.17 | ff | 1246 | 716 |

L'isomorfismo tra questo e l'idrato di cobalto viene anche confermato dal fatto che, precipitando contemporaneamente soluzioni di sali di nichel e di cobalto con alcali, si ottiene un prodotto che, esaminato con i raggi X, non fornisce le due serie di linee vicinissime, corrispondenti ai due idrati, ma una sola serie di linee in posizione intermedia. Anche variando entro larghi limiti la composizione delle miscele, ottenute per precipitazione, non si osserva alcun sdoppiamento nelle linee. Invece nel fotogramma ottenuto da una miscela meccanica di quantità equimolecolari dei due idrati moltissime linee compaiono nettamente sdoppiate.

La differenza, tra la posizione delle linee del $\text{Co}(\text{OH})_2$ puro e quella del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro, come si può anche prevedere dalla minima differenza nelle dimensioni delle due celle, risulta troppo piccola, per poter determinare quantitativamente la deformazione del reticolo col variare della com-

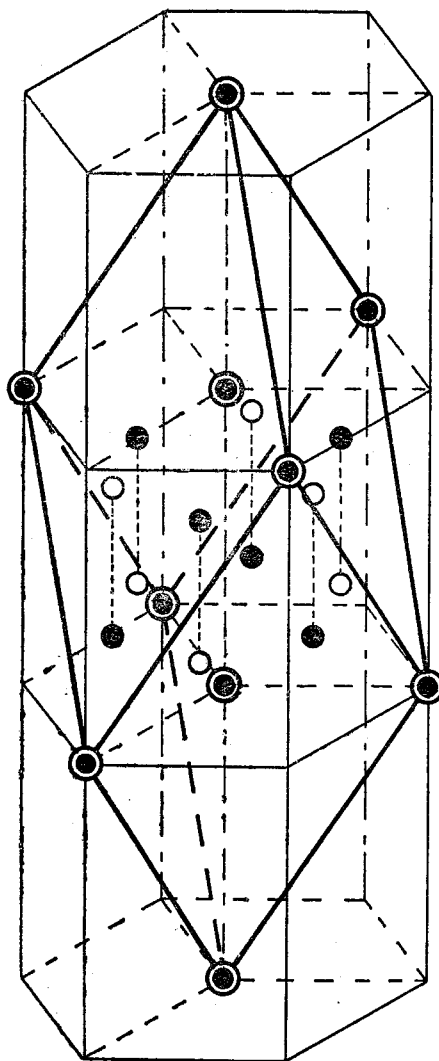
posizione della miscela. Sarebbe utile a questo scopo la lettura dei fotogrammi ottenuti con camere di grande precisione, e ci riserviamo di farlo quando disporremo di tali camere speciali.

Le nostre conclusioni sulla struttura romboedrica dell'idrato di cobalto precipitato non concordano però con i risultati ottenuti da De-Schulten con i metodi ottici cristallografici. Questo autore ⁽¹⁾ disciogliendo del cloruro di cobalto in una soluzione concentratissima calda di potassa caustica in corrente di gas illuminante e lasciando cristallizzare per raffreddamento, disse d'aver ottenuto dell'idrato cobaltoso cristallino, come polvere violetta, che al microscopio si presenta in prismi rosa, policroici, fortemente birifrangenti, biassici, cristallograficamente ortorombici. Il De-Schulten non fece però delle misure angolari e nemmeno delle osservazioni a luce convergente.

Per controllare i risultati di De-Schulten che, se fossero esatti, farebbero supporre di un dimorfismo dell'idrato cobaltoso, abbiamo anche noi preparato tale idrato seguendo dettagliatamente il metodo descritto da De-Schulten. Solo per evitare l'ossidazione durante l'operazione, abbiamo agito in corrente di idrogeno invece che di gas illuminante. Ottenemmo dei cristallini di color rosa-violaceo, che, esaminati con i raggi X, diedero un fotogramma del tutto identico a quello ottenuto con l'idrato di cobalto precipitato. Viene quindi dimostrato che sono inesatte le osservazioni di De-Schulten, e che l'idrato cobaltoso cristallino, ottenuto col metodo da questi descritto, è cristallograficamente identico a quello ottenuto per precipitazione.

Essendo i cristallini ottenuti minutissimi e irregolarmente accresciuti, l'esame ottico si presentava piuttosto difficile. Il prof. E. Artini, del Po-

(1) « Comptes Rendus » (1889) 109, 266.



litecnico di Milano, che vivamente ringraziamo, volle gentilmente esaminare tali cristalli e li trovò otticamente uniassici e negativi, vi scorse pure qualche romboedro un po' acuto, talvolta con nitide faccie di base.

Dalle dimensioni della cella e dal peso molecolare, assumendo $1.66 \cdot 10^{-24}$ gr. come peso dell'atomo di idrogeno, si calcola per la densità 3.75. (Sperimentalmente De-Schulten trovò 3.597).

Conclusioni. — Mediante l'analisi röntgenografica si è dimostrato che l'ossido cobaltoso appartiene cristallograficamente al sistema monometrico ed ha una cella elementare di lato a 4.22 Å, del tipo cloruro di sodio, contenente quattro molecole. Da tale ossido si calcola per l'ione Co^{++} un diametro atomico di 2.92 Å.

Per l'idrato cobaltoso vengono dimostrate inesatte le osservazioni di De-Schulten, che lo descrisse cristallograficamente biassico e rombico. Con l'analisi coi raggi X viene dimostrato che, tanto l'idrato cobaltoso precipitato che quello cristallino ottenuto con il metodo descritto da De-Schulten, sono uniassici romboedrici e strutturalmente identici. La cella elementare, tipo brucite, contiene una sola molecola ed è definita dalle coordinate degli atomi di cobalto e di ossigeno: Co: (0, 0, 0) O: ($1/3, 2/3, u$); ($2/3, 1/3, -u$); differisce di poco dalla cella dell'idrato di nichelio, col quale l'idrato di cobalto è perfettamente isomorfo come risulta dalla seguente tabella:

| Metallo | Ossido | | Idrato | | |
|---------|---------------------------|-----------|--------|------|-------|
| | Diametro Me^{++} | a | a | c | c/a |
| Ni | 2.84-2.90 | 4.14-4.20 | 3.07 | 4.61 | 1.50 |
| Co | 2.92 | 4.22 | 3.19 | 4.66 | 1.46 |

Appare nettissima l'analogia tra l'ione Co^{++} e l'ione Ni^{++} .