

14

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. IV, serie 6^a, 2^o sem., fasc. 3-4. — Roma, agosto 1926.

Sugli ossidi ed idrati di cobalto.

II. Struttura cristallina dell'ossido salino di cobalto.

NOTA

DI

G. NATTA e F. SCHMID



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

1926

Chimica. — *Sugli ossidi ed idrati di cobalto.* Nota II. *Struttura cristallina dell'ossido salino di cobalto* ⁽¹⁾. Nota di G. NATTA e F. SCHMID, presentata ⁽²⁾ dal Socio G. BRUNI.

L'ossido salino di cobalto Co_3O_4 può essere preparato oltre che dagli altri ossidi di cobalto, tra i quali appare essere il più stabile, per mediocre arroventamento all'aria, anche da moltissimi altri composti sia del cobalto bivalente che di quello trivalente. Solo per riscaldamento a temperature molto più elevate ⁽³⁾, o meno alte se in presenza di riducenti, si trasforma nell'ossido cobaltoso, il quale però all'aria alla temperatura del rosso ciliegia riassume ossigeno ritrasformandosi nel primitivo ossido salino.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Nella seduta del 20 giugno 1926.

(3) PROUST, « J. Phys. », 63, 421; RUSSEL, « J. Chem. Soc. », (2), 1, 51; ZIMMERMANN, « Ann. », 232 (1886), 340.

Questo si riuscì ad ottenere microscopicamente cristallino per via secca da miscele di cloruro ammonico e sali di cobalto (ad esempio ossalato) in presenza di ossigeno⁽¹⁾; così preparato è inattaccabile sia all'acido cloridrico e al nitrico concentrati, che all'acqua regia bollente; al microscopio appare in piccoli ottaedri. Pure cristallino fu ottenuto⁽²⁾ dal cloruro di cobalto per riscaldamento all'aria umida in ottaedri, non isomorfo con il Mn_3O_4 .

Null'altro si conosce sulla sua struttura cristallina e nessuno sinora potè dimostrare il suo isomorfismo con il corrispondente ossido di ferro: la magnetite.

È interessante osservare che pure il Ni_3O_4 fu ottenuto secondo Baubigny⁽³⁾ per riscaldamento del $NiCl_2$ all'aria umida in cristalli microscopici, appartenenti alla forma dello spinello; mentre lavori del Bellucci⁽⁴⁾ e successivi röntgenografici, compiuti dall'ing. Ferrari in questo Laboratorio ma non pubblicati, negherebbero l'esistenza del Ni_3O_4 . Questi infatti fotografando il prodotto, descritto come Ni_3O_4 ed ottenuto secondo il metodo indicato da Dudley⁽⁵⁾, non ottenne che un debole fotogramma del NiO .

Appare perciò utile l'esame röntgenografico del Co_3O_4 , sia per confermarne l'esistenza, che potrebbe da qualche analogia con il presunto Ni_3O_4 sembrare dubbia, sia per determinarne la struttura cristallina ed atomica, questa particolarmente interessante perchè nello stesso reticolo dovrebbero presentarsi atomi dello stesso elemento ma di valenza diversa: ($Co_3O_4 = Co_2O_3 \cdot CoO$).

Noi abbiamo dapprima preparato del Co_3O_4 , per forte arroventamento del nitrato di cobalto all'aria, che all'analisi risultò contenere il 73,21% di Cobalto (teorico 73,44%). Tale prodotto fu fotografato con la radiazione, emessa da un anticatodo di nichelio di un tubo Coolidge ad elettroni, sotto una tensione di 30,000 Volta, con il solito metodo delle polveri.

Il fotogramma così ottenuto fu ordinato nel sistema monometrico; come lato della cella elementare risulta $a = 8.02 \text{ \AA}$, valore abbastanza vicino a quello osservato nella magnetite ($a = 8.30 \text{ \AA}$)⁽⁶⁾. Nella seguente tabella sono indicati gli indici delle faccie che hanno prodotto riflessioni, il seno dell'angolo di riflessione corretto per lo spostamento dovuto al diametro del preparato, la distanza reticolare d della faccia riflettente, ed il lato a del cubo che da quella si calcola.

Supposto che la cella elementare contenga 8 molecole risulta per la densità: $d = \frac{8 \times 1.66 \times 241}{(8.02)^3} = 6.21$, valore compreso tra quelli abba-

(1) SCHWARZEMBERG, « Ann. », 97, 211; « Jahresber. ü. Fortschr. Chem. » (1885), 406.

(2) GORGEU e BERTRAND, « Compt. rend. », 100 (1885), 175; C. B., 1885, 186.

(3) BAUBIGNY, « Compt. rend. », 87 (1878), 1082; 141 (1905), 1232; 142 (1906), 154.

(4) BELLUCCI e CLAVARI, « Atti Lincei », (5), 14 (1905), 2°, 234.

(5) DUDLEY, « J. Am. Chem. Soc. », 18, (1896), 901.

(6) BRAGG W. H., « Phil. Mag. », 30, 305.

stanza discordi, da 5.833 a 6.296, osservati sperimentalmente⁽¹⁾ e, come è naturale, assai vicino al massimo.

h ₁ h ₂ h ₃	sen $\frac{\theta}{2}$	d	a	Intensità	
				I oss.	I calcol.
202	0.2929	2.83	8.01	mf	1,068
113	0.3428	2.418	8.00	ff	3,777
004	0.4136	2.002	8.00	mf	1,571
224	0.5055	1.64	8.02	d	560
151	0.5439	1.522	7.92	f	1,250
440	0.5844	1.415	8.00	ff	4,137
351	0.6156	1.347	7.97	dd	130
260	0.6520	1.27	8.03	dd	324
353	0.6770	1.222	8.00	md	777
262	0.6819	1.215	8.03	d	31
444	0.7150	1.157	8.00	d	460
700	0.7235	1.145	8.01	dd	16
246	0.7716	1.073	8.015	d	565
713	0.7912	1.046	8.02	f	2,155
553					
800	0.8239	1.005	8.04	m	1,552
660	0.8734	0.948	8.045	md	1,380
751	0.8902	0.93	8.05	mf	1,312
840	0.9206	0.90	8.05	mf	1,660

Data l'analogia nella composizione e nelle dimensioni della cella elementare, abbiamo supposto, nei calcoli di verifica della struttura, anche per il Co_3O_4 una disposizione atomica analoga a quella attribuita alla magnetite, che come è noto ha un reticolo cristallino del tipo degli spinelli. In fig. 1 è rappresentata schematicamente la cella elementare con i soli atomi di Co^{++} , che formano un reticolo tipo diamante ed occupano i vertici ed il centro delle faccie del cubo e tetraedricamente 4 dei cubetti elementari inscritti di lato $a/2$. Uno di tali cubetti è disegnato in fig. 2, mentre in fig. 3 è rappresentato uno dei quattro rimanenti cubetti non centrati dall'atomo di Co^{++} , contenenti 4 atomi di Co^{+++} , disposti tetraedricamente, e 4 atomi di ossigeno. In base a questa ipotesi di struttura e ponendo per

(1) RAMMELSBERG, « Kryst. Chem. », 1°, 1881, 201.

gli atomi di ossigeno e di Co^{++} un parametro $u = 1/8$, sono state calcolate le intensità delle singole riflessioni che accordano abbastanza bene con quelle osservate dal fotogramma: tali intensità osservate e calcolate sono espresse nelle due ultime colonne della precedente tabella.

Viene così dimostrato che il Co_3O_4 è isomorfo col Fe_3O_4 e come questo cristallizza nella forma degli spinelli. Uno di noi aveva già calco-

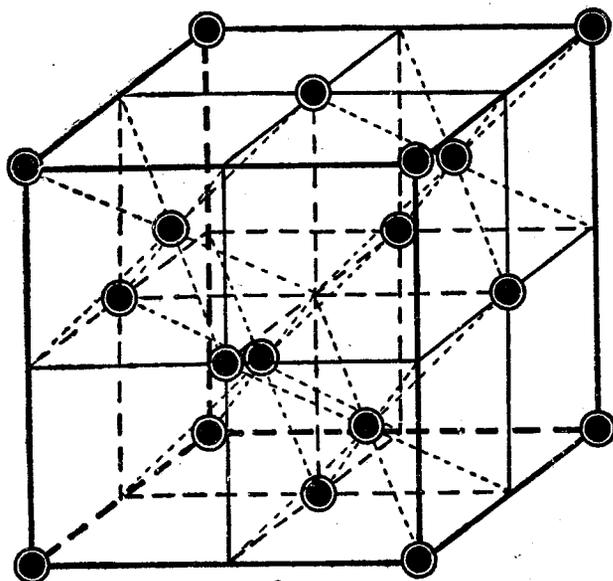


fig. 1

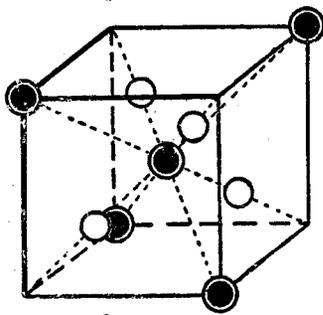


fig. 2

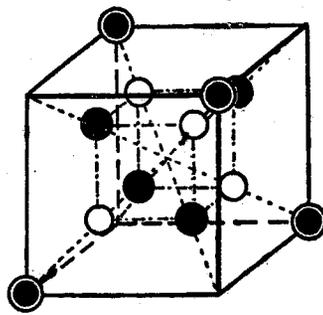
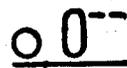


fig. 3



lato, nella precedente Nota sugli ossidi ed idrati del cobalto, il diametro dell'ione Co^{++} , ma tale valore e quello universalmente ammesso per il diametro dell'ossigeno sono inammissibili per la struttura su enunciata anche ammesso che il diametro del Co^{+++} , possa essere alquanto più piccolo di quello del Co^{++} . Solo assumendo per il parametro u degli atomi di Co^{+++} un valore parecchio diverso da $1/8$ e dal valore del parametro degli atomi

di ossigeno, si può senza alterare fondamentalmente il tipo di struttura, giungere ad un reticolo non incompatibile con i diametri atomici (1). Su questo argomento, che si riallaccia a quello della struttura elettronica degli spinelli, riferirò in seguito uno di noi, se i lavori tuttora in corso daranno risultati soddisfacenti.

Conclusioni. - L'ossido salino di cobalto, Co_3O_4 , cristallizza nel sistema monometrico, isomorfo con la magnetite. La cella elementare del reticolo cristallino, del tipo degli spinelli, possiede un lato di 8.02 \AA e contiene 8 molecole. In base a tale struttura si calcola per il Co_3O_4 una densità $d = 6.21$.

(1) Durante la stampa della presente Nota abbiamo ricevuto un lavoro di V. M. GOLDSCHMIDT (*Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. VII, «Norske Videnskaps-Akad. Skrift. I kl.», 1926, n. 2), nel quale sono calcolati i raggi atomici degli ioni ammettendo quello dell'ione ossigeno eguale a $1,33 \text{ \AA}$, valore calcolato da J. A. Vasastjerna in base a dati ottici; essendo tale valore esattamente il doppio di quello dato da Bragg, si calcolerebbero per gli ioni metallici dei valori notevolmente diversi. Nel caso del Co_3O_4 le ipotesi di Goldschmidt non alterano le nostre conclusioni ed il valore $1/8$ del parametro u della struttura degli spinelli appare egualmente incompatibile con tali nuovi valori dei diametri atomici.