

13
NATTA G. E STRADA M.

Ossidi ed idrossidi del cobalto

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, ANNO LVIII. FASC. VII.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA
GENERALE ED APPLICATA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1928 - VI.

NATTA G. e STRADA M. — Ossidi ed idrossidi del cobalto.

Ricchissima di dati e di osservazioni ma oltremodo caotica, è la vecchia letteratura nel campo degli ossidi e degli idrossidi del cobalto. Non è possibile qui riassumere, sia pur brevemente, tutto quello che è stato scritto su quell'argomento in quel periodo della chimica, che crediamo sia ora definitivamente tramontato, in cui si descrivevano i più inverosimili composti, la cui esistenza e la cui formula chimica erano solo stabiliti in base ai risultati di incomplete o di mal interpretate analisi di prodotti, spesso molto impuri, se non addirittura costituiti di miscele eterogenee.

Basti osservare che furono descritti ben 12 ossidi del cobalto: Co_2O , CoO , Co_8O_9 , Co_4O_5 , Co_3O_4 , Co_7O_{10} , $\text{Co}_{13}\text{O}_{19}$, Co_2O_3 , $\text{Co}_{10}\text{O}_{16}$, $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$, Co_3O_5 , CoO_2 , ed oltre un quindicina di idrossidi di costituzione definita, oltre ad una larga serie di prodotti aventi un tenore d'acqua variabile.

Sebbene nessuno oggi possa accettare, senza incredulità, l'esistenza come individui chimici, di un gran numero di tali ossidi, che però sono descritti in molti dei principali testi ⁽¹⁾, ciò non di meno abbiamo creduto utile fare una revisione dei vecchi lavori, per stabilire con metodi analitici e con la determinazione di proprietà fisiche, quali la struttura cristallina, quali e quanti ossidi ed idrossidi, chimicamente definiti, posseggano il cobalto.

Questa determinazione appare ora particolarmente interessante dopo i recenti lavori sugli ossidi del nichelio e dopo che Lunde ⁽²⁾ in un suo lavoro sui sesquiossidi dei metalli del gruppo del ferro afferma che il Co_2O_3 non esiste se non allo stato amorfo, mentre è noto che la maggior parte degli ossidi di quel tipo hanno struttura romboedrica (tipo ematite).

Abbiamo osservato che la maggior parte dei vecchi sperimentatori non ha seguito i metodi più adatti all'analisi degli ossidi ed idrossidi che ritenevano contenessero del cobalto tri o tetravalente.

⁽¹⁾ Gmelin-Kraut's Handbuch der Anorganischen Chemie, VII ed., Band V, abt. 1, pp. 216 e ss.; Moissan H., Traité de Chimie Minerale, 4, pp. 174 e ss. ⁽²⁾ Lunde G., Z. Anorg. allg. Chem., 163, 345 (1927).

È importantissima la determinazione dell'ossigeno attivo, ossia quello in eccesso del rapporto $1\text{O}:\text{Co}$, determinazione che è stata spesso trascurata.

I vecchi sperimentatori non potevano disporre di metodi fisici o chimico-fisici per separare le eventuali miscele o per distinguerne i componenti e già a priori si è indotti a credere che molti dei composti descritti non siano che miscele di ossidi più semplici più o meno idratati.

Noi abbiamo ripetuto la maggior parte delle vecchie preparazioni ed abbiamo determinato, nei prodotti esaminati, l'ossigeno attivo col solito metodo di Bunsen, (ossia per titolazione iodometrica del cloro, svolgentesi nella dissoluzione in acido cloridrico concentrato); il cobalto come metallo, e per molti prodotti abbiamo anche determinato l'acqua combinata, scacciandola per riscaldamento e fissandola in tubetti di assorbimento a cloruro di calcio. L'ossigeno non attivo è stato calcolato in base alla percentuale di cobalto fornita dall'analisi e ciò è lecito in

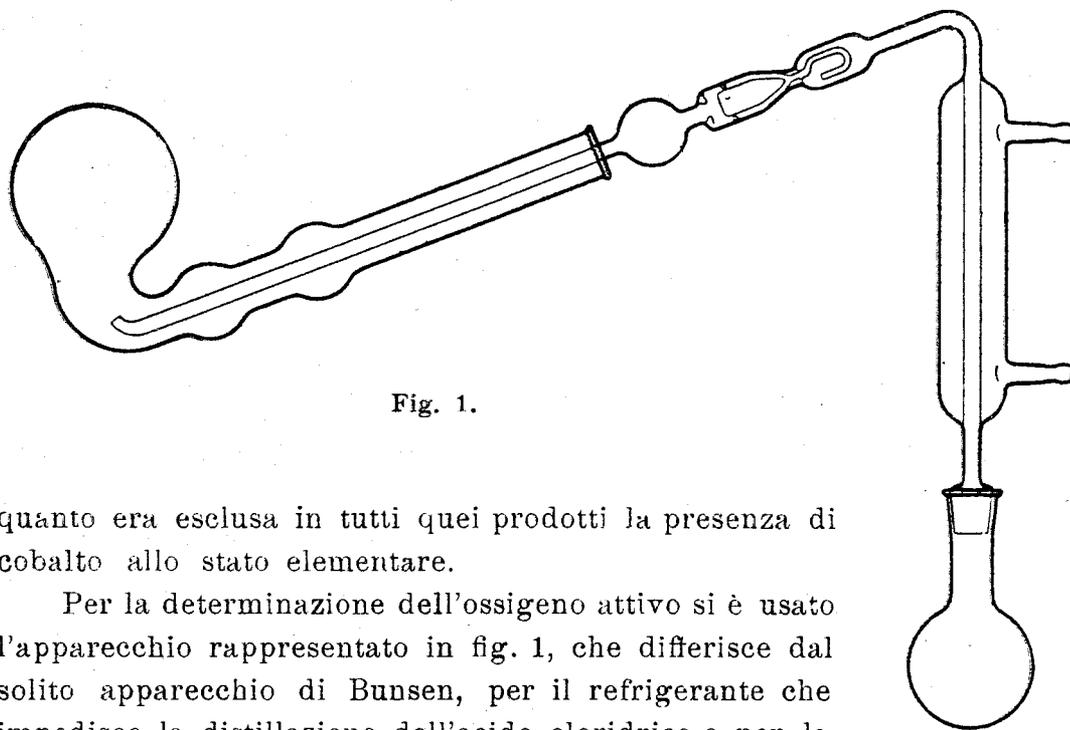


Fig. 1.

quanto era esclusa in tutti quei prodotti la presenza di cobalto allo stato elementare.

Per la determinazione dell'ossigeno attivo si è usato l'apparecchio rappresentato in fig. 1, che differisce dal solito apparecchio di Bunsen, per il refrigerante che impedisce la distillazione dell'acido cloridrico e per la valvola a galleggiante che evita i risucchi. Tale apparecchio è risultato particolarmente utile per l'analisi di quei prodotti che, come gli spinelli del cobalto trivalente, sono lentamente solubili nell'acido cloridrico.

Ci siamo inoltre valse dei metodi dell'analisi röntgenografica, i quali in molti casi già fornirono importanti risultati nello stabilire l'esistenza

o la non esistenza di molti composti chimici e in particolare di ossidi metallici ⁽³⁾.

OSSIDO ED IDROSSIDO COBALTOSE: CoO e Co(OH)_2 .

Già uno di noi ha determinato col metodo delle polveri la struttura cristallina dell'ossido cobaltoso CoO e dell'idrossido cobaltoso Co(OH)_2 ⁽⁴⁾. L'ossido cobaltoso era stato preparato per riscaldamento dell'idrossido cobaltoso in corrente di azoto, l'idrato per precipitazione da una soluzione bollente di cloruro di cobalto con idrato sodico e per essiccamento a 80° pure in corrente di azoto.

L'ossido cobaltoso presenta una struttura cubica tipo faccie centrate. Le linee dei fotogrammi ottenuti con un anticatodo di nichelio sono riportate nella tabella 1, dove sono indicati gli indici delle faccie, e per ciascuna di queste il valore calcolato per il lato della cella elementare, la intensità osservata e quella calcolata.

Risulta come lato della cella $a = 4,22 \text{ \AA}$. La densità calcolata $6,22$. L'ossido cobaltoso appare isomorfo con quello ferroso e con l'ossido di nichelio che hanno la medesima struttura e rispettivamente lati della cella elementare di circa $4,17$ e $4,29 \text{ \AA}$.

I fotogrammi dell'idrossido cobaltoso si ordinano invece per una struttura romboedrica tipo brucite. Nei valori riportati in tabella 1, relativi ad un fotogramma ottenuto con anticatodo di nichelio, si calcola un lato della cella elementare $a = 3,19 \text{ \AA}$. ed un rapporto assiale $c/a = 1,46$. I valori dell'intensità calcolati si riferiscono ad una posizione degli atomi di ossigeno nel reticolo che corrisponde al parametro $u = 0,25$ ⁽⁵⁾. Anche l'idrossido cobaltoso è isomorfo con quello ferroso ⁽⁶⁾ e con quello di nichelio ⁽⁷⁾ che hanno rispettivamente lati della cella di $3,25$ e $3,07 \text{ \AA}$ e rapporti assiali di $1,38$ e $1,50$. Per maggiori dettagli sulle strutture reticolari, dell'ossido e dell'idrossido cobaltosi vedi i nostri precedenti lavori nell'argomento.

⁽³⁾ *G. R. Levi* ed *A. Quilico*, Sulla non esistenza del sottossido di argento. Questa Gazzetta, **39**, 588 (1924); *G. R. Levi* e *G. Tacchini*, Sulla non esistenza del sottossido di nichelio. Questa Gazzetta, **40**, 28 (1925); *A. Ferrari*, Il sottossido di piombo. Questa Gazzetta, **41** (1926). ⁽⁴⁾ *G. Natta* e *A. Rejna*, Rend. Acc. Lincei, **4**, 6^o, 48 (1926). ⁽⁵⁾ *G. Natta*, questa Gazzetta **58**, 344 (1928). ⁽⁶⁾ *G. Natta* ed *E. Casazza*, Rend. Acc. Lincei, **5**, 6^o, 803 (1927). ⁽⁷⁾ *G. Natta* ed *A. Rejna*, Rend. Acc. Lincei, **4**, 6^o, 54 (1926).

TABELLA N. 1.

CoO				Co ₃ O ₄				Co(OH) ₂				Co ₂ O ₃			
hkl	sen $\theta/2$	a	Intensità		hkl	sen $\theta/2$	a	Intensità		hkl	sen $\theta/2$	a	Intensità		
			Oss.	Calc.				Oss.	Calc.				Oss.	Calc.	Oss.
111	0,3347	4,165	f	162	202	0,2929	8,01	mf	1068	001	0,1788	3,15	f	2640	
002	0,3969	4,174	ff	467	113	0,3428	8,00	ff	3777	100	0,2998	3,18	mf	977	
220	0,5592	4,190	ff	403	004	0,4136	8,00	mf	1571	002	0,3491	{3,25}	fff	5843	
113	0,6543	4,200	mf	109	224	0,5055	8,02	d	560	101	0,4613	3,19	ff	6425	
222	0,6837	4,200	f	182	151	0,5439	7,92	f	1250	110	0,5196	{3,19}	f	2731	
331	0,8573	4,215	mf	108	440	0,5844	8,00	ff	4137	003	0,5196	{3,26}	mf	1401	
204	0,8810	4,205	ff	760	351	0,6156	7,97	dd	130	200	0,6030	3,17	dd	201	
224	0,9586	4,235	fff	1195	260	0,6520	8,03	dd	324	103	0,6129	3,18	mf	1778	
—	—	—	—	—	353	0,6770	8,00	mf	777	201	0,6276	3,18	mf	1522	
—	—	—	—	—	262	0,6819	8,03	d	31	112	0,6973	3,20	mf	1496	
—	—	—	—	—	444	0,7150	8,00	d	460	202	0,7458	3,18	m	744	
—	—	—	—	—	700	0,7235	8,01	dd	16	104	0,7793	3,19	md	288	
—	—	—	—	—	246	0,7716	8,015	d	565	120	0,7983	{3,17}	mf	1747	
—	—	—	—	—	713	0,7912	8,02	f	2155	203	0,8180	3,17	f	2694	
—	—	—	—	—	553	0,8239	8,04	m	1552	121	0,8745	3,17	ff	4326	
—	—	—	—	—	800	0,8734	8,045	md	1380	122	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	660	0,8902	8,05	mf	1312	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	751	0,9206	8,05	mf	1660	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	840	—	—	mf	—	—	—	—	—	—	

OSSIDO SALINO DI COBALTO: Co_3O_4 .

Anche l'ossido Co_3O_4 era stato precedentemente studiato da uno di noi ⁽⁸⁾ ed ottenuto per calcinazione a 700° del nitrato cobaltoso. Vedremo in seguito meglio le condizioni di formazione di questo ossido.

Nella tabella 1 sono pure riportati i valori calcolati da un fotogramma ottenuto con un tubo ad anticatodo di nichelio.

Anche l'ossido salino di cobalto risulta isomorfo con quello di ferro (magnetite) ed ha una struttura cubica del tipo degli spinelli. Per il lato della cella elementare, contenente 8 molecole, si calcola $8,05 \text{ \AA}$ (per la magnetite $8,37 \text{ \AA}$) e per la densità 6,21. E' interessante rilevare che da risultati röntgenografici l'esistenza del Ni_3O_4 risulta molto dubbia.

TENTATIVI PER LA PREPARAZIONE DELL'OSSIDO COBALTICO: Co_2O_3 .

Già in un precedente lavoro, uno di noi aveva accennato alle difficoltà che presenta la preparazione dell'ossido cobaltico e come la maggior parte dei prodotti descritti nella letteratura o messi in commercio come tali, altro non siano che miscele diverse contenenti principalmente Co_3O_4 . Dalla vecchia letteratura l'esistenza del sesquiossido di cobalto appare indubbia. Numerosi sono i metodi indicati per ottenere il Co_2O_3 ed i suoi idrati. Per il Co_2O_3 anidro sono proposti:

- a) il debole arroventamento del nitrato cobaltoso ⁽⁹⁾;
- b) il riscaldamento all'aria di una miscela di cloruro cobaltoso e carbonato sodico ⁽¹⁰⁾;
- c) l'evaporazione di una soluzione di cloruro cobaltoso e clorato potassico, calcinazione e lavaggio del residuo ⁽¹¹⁾.

Abbiamo innanzi tutto ripetuto questi metodi.

Dal nitrato cobaltoso per calcinazione al di sopra dei 300° abbiamo ottenuto sempre e soltanto del Co_3O_4 . L'analisi ha rilevato una percentuale di ossigeno attivo riferito al cobalto eguale ai $\frac{2}{3}$ di quella che si calcolerebbe per il Co_2O_3 . Inoltre i fotogrammi presentano soltanto le linee del reticolo del Co_3O_4 .

⁽⁸⁾ G. Natta e F. Schmid, Rend. Acc. Lincei, 4, 6^o, 145 (1926). ⁽⁹⁾ Proust, J. Phys. 63 421; Beetz, Pogg. A., 61, 472 (1844); Winkelblech, Ann., 13, 148, 253 (1835). ⁽¹⁰⁾ Hess, Pogg., 26, 375 (1832). ⁽¹¹⁾ L. Thompson, Zeit. Anal. Chem., 3, 375 (1864).

Abbiamo allora tentato di decomporre il nitrato a temperature più basse. Sotto i 250° non si riesce a scacciare completamente l'acido nitrico e le determinazioni dell'ossigeno attivo riescono errate. Soltanto per lungo riscaldamento a 265° si ottiene la decomposizione completa del nitrato. Il prodotto ottenuto, a questa temperatura che conteneva il 70,12 % di Co ed il 6,37 % di ossigeno attivo (teorico per Co_3O_4 , 73,43 di Co e 6,66 % di O) diede un fotogramma contenente esclusivamente le linee del Co_3O_4 . Questo prodotto contiene ancora una certa quantità d'acqua.

Soltanto per calcinazione del nitrato a temperature superiori si ottiene l'ossido salino allo stato molto puro, di composizione quasi teorica. A 700° abbiamo ottenuto un ossido contenente 73,40 % di Co e 6,59 % di O attivo.

Come risulta da questi dati per calcinazione del nitrato non si ottiene che dell'ossido salino e non si può ottenere il sesquiossido di cobalto.

Le linee dell'ossido salino sono pure date da un prodotto fornito come ossido cobaltico dalla Ditta Kahlbaum.

Anche con gli altri metodi, dal cloruro di cobalto per via secca con carbonato sodico, dalla soluzione di cloruro cobaltoso e clorato potassico per evaporazione e calcinazione del residuo verso i 300° , abbiamo pure ottenuto dei prodotti formati quasi esclusivamente da Co_3O_4 , le cui linee solo si ritrovavano nei fotogrammi.

Coi metodi indicati nella letteratura viene così dimostrato che non si riesce ad ottenere l'ossido cobaltico.

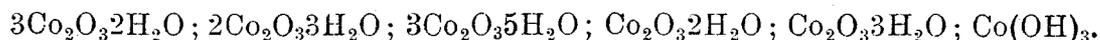
Questi risultati non ci indussero però ad escludere ogni possibilità di esistenza del Co_2O_3 e ad abbandonare la ricerca. L'esistenza del cobalto trivalente nell'idrato cobaltico è indubbia. Che l'idrossido cobaltico non sia un perossido, lo dimostra il fatto che lo si può ottenere per precipitazione con soda dalla soluzione di solfato cobaltico. Composto quest'ultimo che indubbiamente contiene del cobalto trivalente, tanto è vero che è capace di fornire degli allumi coi metalli del gruppo del potassio.

PREPARAZIONE DELL'OSSIDO COBALTICO: Co_2O_3 .

Non avendo dato i metodi descritti per ottenere il Co_2O_3 risultati positivi, abbiamo tentato di prepararlo diversamente. Abbiamo creduto che tali metodi non portino al Co_2O_3 per la sua instabilità a temperatura elevata, ma soprattutto perchè nella graduale ossidazione che av-

viene per via secca, appena si forma dell'ossido di cobalto trivalente, questo si salifica col cobalto bivalente ancora presente formando del Co_3O_4 , molto stabile.

Abbiamo allora tentato un'altra via, quella di partire da un composto di cobalto già interamente trivalente, quale è l'idrossido cobaltico e di cercare di ottenere l'ossido anidro per disidratazione. Abbiamo prima preparato con diversi metodi l'idrossido cobaltico. Nella letteratura sono descritti numerosi idrati del Co_2O_3 di composizione variabile, contenenti una quantità di acqua varia a seconda del modo e delle condizioni di precipitazione e di essiccamento. Furono descritti come composti e analizzati allo stato secco dei prodotti aventi le seguenti composizioni:



Furono anche descritti dei prodotti più idratati: $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; e $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Inoltre furono descritti dei prodotti, ottenuti per precipitazione dalle soluzioni di sali cobaltosi con alcali ed ossidanti (ipoclorito, ipiodito, H_2O_2 , persolfati, ecc.), contenenti una quantità di ossigeno combinato leggermente superiore a quella che corrisponde all'ossido Co_2O_3 . Furono descritti da vari autori, ad es., l'ossido Co_3O_5 ed alcuni suoi idrati.

Noi abbiamo esaminato l'idrato cobaltico ottenuto per diverse vie:

d) precipitazione da una soluzione di sale cobaltico con alcali ed alogeni. Essiccamento all'aria, a 100° , in essiccatore su CaCl_2 , su P_2O_5 ;

e) decomposizione del CoCl_2 con KClO_3 alla temperatura del b. m.;

f) decomposizione del $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2$. Prodotto questo ottenuto per doppio scambio dal CaSO_4 con la quantità richiesta di $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, filtrazione ed evaporazione. Alla temperatura di 120° ottenemmo un prodotto di composizione corrispondente al $\text{Co}(\text{OH})_3$;

g) fusione del CoCl_2 con Na_2O_2 e NaOH , lisciviamento della massa fusa ed essiccamento a 100° .

Provvedemmo poi alla disidratazione graduale di questi prodotti per riscaldamento a temperature man mano crescenti per tentare di giungere al Co_2O_3 anidro. Abbiamo esaminato sempre coi raggi X tutti i prodotti e per molti di essi abbiamo eseguito l'analisi. L'acqua combinata è stata determinata sperimentalmente per i prodotti n. 9 e n. 10, per gli altri è stata calcolata per differenza.

Nella tabella n. 2 sono riportati i dati analitici dei principali prodotti. Nella fig. n. 2 sono rappresentati schematicamente i fotogrammi ottenuti con tubi Coolidge ad anticatodo di nichelio. I nn. 1, 2, 3 rappresentano rispettivamente quelli dei composti: $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoO , Co_3O_4 .

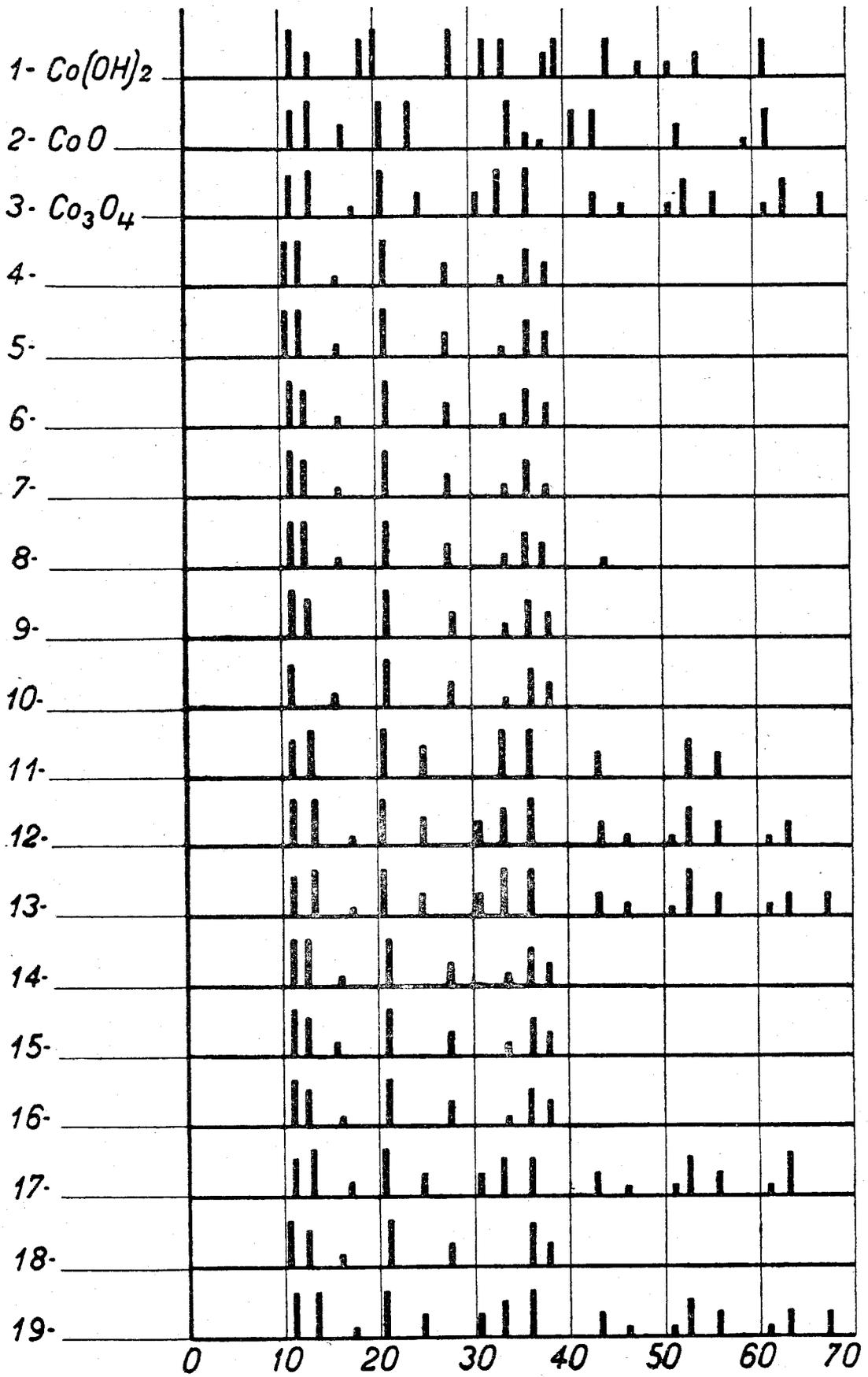


Fig. 2.

TABELLA N. 2.

N	Composizione trovata %				Form. teorica	Composizione calcolata %				Tipo fotogr.
	o	O ₂ attivo	O ₂ inattivo	H ₂ O		Co	O ₂ attivo	O ₂ inattivo	H ₂ O	
3	73,40	6,59	19,90	—	Co ₃ O ₄	73,43	6,66	19,91	—	tipo Co ₃ O ₄
4	62,88	7,08	17,06	12,98	Co ₂ O ₃ ·H ₂ O	64,20	8,60	17,40	9,80	» Co ₂ O ₃
7	59,98	8,09	16,22	15,71	Co ₂ O ₃ ·2H ₂ O	58,45	7,72	15,80	17,83	» »
8	62,01	7,47	16,81	13,71	2Co ₂ O ₃ ·3H ₂ O	61,20	8,29	16,50	14,01	» »
9	61,—	8,25	16,48	12,35	Co ₂ O ₃ ·H ₂ O	64,20	8,60	17,40	9,80	» »
10	69,04	9,20	18,80	2,81	Co ₂ O ₃	71,06	9,94	19,30	—	» »
11	73,41	6,63	19,905	—	Co ₃ O ₄	73,43	6,66	19,91	—	» Co ₃ O ₄
12	67,75	6,10	18,40	7,75	Co ₃ O ₄ ·H ₂ O	68,34	6,18	18,53	6,95	» »
14	55,60	7,01	15,10	22,29	Co ₂ O ₃ ·3H ₂ O	53,63	7,27	14,60	24,50	» Co ₂ O ₃
15	64,22	7,98	17,40	9,46	Co ₂ O ₃ ·H ₂ O	64,20	8,60	17,40	9,80	» »
16	63,20	7,04	17,06	12,70	2Co ₂ O ₃ ·3H ₂ O	61,20	8,29	16,51	14,—	» »
18	66,76	8,85	18,18	6,29	Co ₂ O ₃ ·H ₂ O	64,20	8,60	17,40	9,80	» »
19	70,12	6,37	19,—	5,51	Co ₃ O ₄	73,43	6,66	19,91	—	» Co ₃ O ₄

Il prodotto n. 4 è dell'idrossido cobaltico ottenuto per precipitazione della soluzione di solfato cobaltoso con alcali e bromo, filtrazione, lavaggio ed essiccamento su P₂O₅ a 20°. I prodotti n. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, furono ottenuti in modo analogo al n. 4 ma seccati all'aria, invece che su anidride fosforica, e rispettivamente alle temperature di 100°, 110°, 150°, 180°, 220°, 250°, 280°. I prodotti n. 7 e n. 9 sono stati seccati in corrente di ossigeno, così pure il n. 13 che è stato però scaldato sino a 280°.

Il n. 11 rappresenta il prodotto n. 9 fotografato dopo 4 mesi dalla preparazione e dopo successivo essiccamento all'aria a 200°.

I prodotti n. 14 e 15 provengono dalla decomposizione del clorato cobaltoso rispettivamente a 120° e 220°. I n. 16 e 17 rappresentano i prodotti di decomposizione della miscela cloruro cobaltoso-clorato potassico rispettivamente a 150 e 350°.

Il n. 18 rappresenta un prodotto ottenuto per fusione del carbonato di cobalto con perossido di sodio, lisciviamiento con acqua e successivo essiccamento a 200°.

Il prodotto n. 19 proviene dalla prolungata calcinazione a circa 250° del nitrato sino a scomparsa della reazione dell'acido nitrico.

Tutti i fotogrammi dei prodotti (idrati dell'ossido cobaltico) ottenuti a temperature non superiori ai 250°, forniscono fotogrammi delle polveri con linee molto sbandate, dall'aspetto caratteristico delle sostanze costituite da elementi cristallini, poco sviluppati, delle dimensioni dei granuli dei colloidi. Il piccolo numero delle linee presenti fa supporre che questi prodotti abbiano una struttura cristallina ad ele-

vata simmetria, probabilmente esagonale o romboedrica. Eccettuata qualche differenza nella nettezza delle linee, dovute a differente sviluppo dei granuli, i fotogrammi di questi prodotti sono identici.

Durante la disidratazione dell'idrossido cobaltico $\text{Co}(\text{OH})_3$, ottenuta per diverse vie, essiccamento su disidratanti, anche su P_2O_5 , essiccamento all'aria o in corrente di ossigeno, non si osserva nessun cambiamento nell'aspetto e nella posizione delle linee dei fotogrammi delle polveri. Il prodotto n. 14 ottenuto a 120° corrisponde abbastanza bene alla composizione $\text{Co}(\text{OH})_3$. Prodotti di composizione analoga si ottengono anche per essiccamento su disidratanti non molto energici, ad es., dopo qualche giorno di essiccamento su H_2SO_4 , mentre su anidride fosforica abbiamo ottenuto un prodotto contenente una percentuale d'acqua leggermente inferiore a quella del composto $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Per essiccamento all'aria alla temperatura ordinaria si hanno invece dei prodotti contenenti più acqua di quanto corrisponde all'idrato $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Per essiccamento a temperature man mano più alte, diminuisce il tenore di acqua e si possono avere prodotti che casualmente corrispondono ad alcuni dei composti descritti nella letteratura ($2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ il n. 8; $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ il n. 7) o ad altri non descritti (ad es., $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, per essiccamento a 220° del prodotto di decomposizione del clorato).

La percentuale dell'acqua dipende anche dal tempo di essiccamento e varia gradualmente colla temperatura, in modo analogo alla disidratazione degli idrogeli di sostanze colloidali.

Dopo un lungo riscaldamento a 250° si è ottenuto un prodotto contenente soltanto il 2,81 % di acqua ed avente una composizione molto vicina a quella teorica del Co_2O_3 .

Questo metodo di preparazione del Co_2O_3 anidro è nuovo. Nella letteratura è detto ⁽¹²⁾ che per riscaldamento dell'idrato $\text{Co}(\text{OH})_3$ questo non si trasforma nell'ossido Co_2O_3 , ma prima perde acqua, poi acqua ed ossigeno, formando Co_3O_4 e soltanto dopo perde la restante acqua. Probabilmente i precedenti sperimentatori non avevano riscaldato per un tempo abbastanza lungo a temperature sufficientemente basse. Difatti per rapido riscaldamento del Co_2O_3 a temperature leggermente superiori (280°) noi abbiamo ottenuto sostanze (n. 12 e 13) contenenti ossigeno attivo nelle quantità corrispondenti al Co_3O_4 e che presentano nei fotogrammi solo le linee di questo composto.

Il prodotto ottenuto a 250° fornisce invece un fotogramma delle polveri, d'aspetto interamente diverso da quello del CoO e del Co_3O_4 ,

⁽¹²⁾ Winkelblech, loc. cit.

che non contiene linee di tali ossidi, ed avendo una composizione corrispondente a quella del Co_2O_3 si deve ritenere che rappresenti questo ossido.

Analisi del Co_2O_3

Per cento trovato riferito al prodotto anidro		Per cento teorico per Co_2O_3
Co	71,03	71,06
O attivo	9,46	9,64
O restante	19,29	19,30
Totale	99,78	100,00

Così ottenuto, l'ossido cobaltico è una polvere bruno-nera, ha un comportamento da colloide, come lo dimostra la larghezza delle linee dei fotogrammi e la facilità con cui riassorbe l'umidità dell'ambiente per ridare dei prodotti contenenti il 10, il 15 % ed anche più d'acqua.

Ne fu misurata la densità in un picnometro a toluolo, facendo prima il vuoto sopra il liquido per scacciare l'aria assorbita. Risulta così: $d = 5,086$. Non si può dare però un grande affidamento a questo valore, dato l'aspetto colloidale di questo prodotto e date le probabilità di errori che generalmente si presentano nella determinazione diretta della densità dei colloidi.

È interessante osservare che tutti i prodotti di idratazione del Co_2O_3 , anche il prodotto avente composizione vicina a quella calcolata per il $\text{Co}(\text{OH})_3$, presentano fotogrammi identici a quello del Co_2O_3 , salvo leggere differenze nella larghezza delle linee.

È da osservarsi però che le densità apparenti dei prodotti di idratazione del Co_2O_3 sono minori di quella osservata per il Co_2O_3 anidro. Nella letteratura è dato 2,483 per l'idrato $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹³⁾. Noi abbiamo ottenuto per l'idrossido cobaltico densità variabili tra 4,29 e 4,90, per il prodotto n. 8 in due determinazioni rispettivamente 4,46 e 4,47. Anche questi valori, per quanto le densità siano state misurate facendo il vuoto prima di ogni determinazione, non si possono ritenere scevri di errori, data la struttura colloidale dei prodotti esaminati.

Si nota un'analogia nel comportamento rispetto ai raggi X e perciò nella struttura cristallina degli idrossidi cobaltici e degli idrossidi stannici (acidi stannici). Pure questi presentano nei fotogrammi solo le linee dell'ossido anidro (cassiterite) ma soltanto sbandate per la loro

⁽¹³⁾ *Wermicke, Pogg., 141, 120 (1870).*

struttura colloidale. Questo loro aspetto è stato interpretato ammettendo che l'acqua di idratazione si inframmetta negli spazi vuoti del reticolo del SnO_2 senza deformarlo in modo sensibile. Questa supposizione però è in contrasto con il volume molecolare dell'acqua e con i diametri atomici dei suoi elementi componenti che non possono, date le loro dimensioni, entrare negli spazi vuoti interatomici dell'ossido stannico.

Si è anche supposto che gli acidi stannici siano per conto loro completamente amorfi e che non diano perciò linee nei fotogrammi coi raggi X, ma contengano sempre delle piccole quantità di ossido stannico diffuso allo stato colloidale, al quale si debbano attribuire le deboli linee dei fotogrammi.

Gli stessi ragionamenti si potrebbero estendere al caso degli idrossidi cobaltici. Però si deve notare che tanto l'ossido anidro Co_2O_3 quanto l'idrossido $\text{Co}(\text{OH})_3$ presentano (a differenza dell'acido stannico, che dà linee molto più deboli e più sbandate della cassiterite) fotogrammi perfettamente simili come intensità ed aspetto delle linee e quindi la seconda ipotesi non è valida. Si osserva inoltre che la densità dei prodotti idrati è inferiore a quella dell'ossido anidro, mentre si dovrebbe prevedere il contrario se l'acqua entrasse soltanto negli spazi interatomici dell'ossido cobaltico.

Bisognerebbe supporre che l'acqua occupi piuttosto gli spazi intercrystallini, che sono notevoli data la struttura colloidale dei prodotti considerati. Ciò è confermato dalla proprietà degli idrati cobaltici di perdere e di riassorbire acqua in un modo che è caratteristico per i colloidi reversibili.

Infatti dei prodotti previamente seccati a 150° , contenenti circa una molecola e mezza di acqua ogni una di Co_2O_3 , lasciati lungo tempo all'aria, riassorbono umidità in un modo reversibile sino a raggiungere un elevato tenore di acqua, maggiore di quello contenuto nell'idrato cobaltico $\text{Co}(\text{OH})_3$, sino alla proporzione 4-5 molecole per ognuna di Co_2O_3 ⁽¹⁴⁾.

STRUTTURA CRISTALLINA DELL'OSSIDO COBALTICO.

Per completare il lavoro occorrerebbe determinare la completa struttura cristallina e reticolare dell'ossido cobaltico Co_2O_3 . Determinazione questa che potrebbe fornire dei dati interessanti in quanto non è stato ancora determinato il raggio atomico dell'ione cobalto trivalente.

⁽¹⁴⁾ C. F. Cross, J. Chem. Soc., 795 (1878).

I fotogrammi posseduti non sono i più adatti per una determinazione rigorosa di struttura per il debole numero di linee che presentano e soltanto per angoli di riflessioni piccoli, scomparendo le ultime linee, maggiormente sbandate, sotto l'annerimento diffuso dei fotogrammi.

Ciò nonostante abbiamo tentato di ordinare i migliori fotogrammi, ottenuti con antikatodi di nichelio, di cobalto e di ferro con la radiazione emessa da tubi, da noi stessi montati, funzionanti ad elettroni od anche ad ioni gasosi.

Nella seguente tabella per un fotogramma ottenuto con antikatodo di ferro sono indicati gli angoli di riflessione, le intensità delle linee, le distanze reticolari, gli indici delle faccie ed il lato della cella a , calcolati per il sistema esagonale e per un rapporto assiale $c/a = 1,24$. Nella tabella sono escluse le linee presenti nei fotogrammi, dovute alla cellulosa del cilindretto di carta racchiudente il preparato.

TABELLA N. 3.

$\theta/2$	Intensità	d	h k l	a
17,5	mf	3,21	1 0 1	4,52
20,0	f	2,87	0 0 2	4,63
24,5	f	2,33	1 0 2	4,62
			1 1 0	4,66
32,5	f	1,79	1 1 2	4,60
36,0	mf	1,64	2 0 2	4,62
38,0	d	1,58	- - -	—
43,5	mf	1,40	2 0 3	4,64

Non è stata introdotta nella tabella la correzione pel diametro del preparato. Supponendo che la cella ortorombica elementare contenga due molecole si calcola, ponendo $a = 4,64$ e $c/a = 1,24$, una densità 5,34 (sperimentale 5,09).

Troppo incerta è la stima delle intensità e piccolo il numero delle linee per poter tentare un laborioso calcolo dei fattori di struttura senza la possibilità di ottenere dei sicuri risultati.

Ciò non di meno si può affermare che l'ossido cobaltico esiste come individuo chimico e che probabilmente possiede una struttura cristallina a simmetria esagonale o romboedrica, e con una cella di lato $a = 4,64 \text{ \AA}$ e rapporto assiale $c/a = 1,24$.

SULL'ESISTENZA DI OSSIDI SUPERIORI.

La questione dell'esistenza di ossidi superiori al Co_2O_3 e di loro idrati è stata molto discussa. Hofman e Hindlmaier ⁽¹⁵⁾ avrebbero ottenuto, per fusione di perossido di sodio, un prodotto indicato come un idrato del Co_3O_5 . Altri sperimentatori più recenti ⁽¹⁶⁾ hanno ottenuto prodotti contenenti, allo stato umido, tanto ossigeno attivo quanto corrisponde la rapporto $\text{O}:\text{Co}=1$. Noi abbiamo fatto numerose esperienze, sia con determinazioni di ossigeno attivo, operando come è detto sopra, sia con esame dei fotogrammi, di prodotti, ottenuti con gli stessi metodi seguiti dagli autori citati, ma abbondantemente lavati e seccati blandamente, sia in essiccatore alla temperatura ordinaria, sia all'aria a temperature inferiori ai 100° . Analogamente a quanto ha ottenuto Bellucci e Clavari per gli ossidi di nichelio ⁽¹⁷⁾, noi non siamo riusciti con i metodi su indicati ad ottenere ossidi di cobalto che contengano un rapporto tra ossigeno attivo e cobalto maggiore di 0,5, ed abbiamo avuto sempre dei fotogrammi identici a quelli dell'idrossido cobaltico $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Ci riserviamo di approfondire le ricerche e di riferire ulteriormente.

CONCLUSIONI.

1. Sono stati riconosciuti tre ossidi del cobalto aventi composizione chimica e struttura cristallina definita:

a) ossido cobaltoso CoO avente struttura cristallina cubica, tipo faccìe centrate, ed una cella elementare, di lato $a = 4,22 \text{ \AA}$, contenente 4 molecole tipo NaCl ;

b) ossido salino Co_3O_4 avente una struttura cristallina cubica con un reticolo del tipo degli spinelli e con una cella elementare, contenente 8 molecole, di lato $8,05 \text{ \AA}$.

c) ossido cobaltico Co_2O_3 avente probabilmente una struttura cristallina esagonale o romboedrica ed una cella elementare contenente 2 molecole, di lato $a = 4,64$ e $ca = 1,24$. D calcolata = 5,34 (sperimentale 5,09).

⁽¹⁵⁾ K. A. Hofman e Hindlmaier, Ber., 39, 3186 (1906). ⁽¹⁶⁾ A. Metz, Zeit. anorg. Chem. 86, 358; Owen Rhys Howel, Journ. Chem. Soc. London 163, 35 (1923); Proc. Royal Soc. London A., 104, 134. ⁽¹⁷⁾ I. Bellucci ed E. Clavari, Atti R. Accad. Lincei [5], 16, 647 (1907).

2. L'ossido cobaltico Co_2O_3 è stato preparato per la prima volta in modo sicuro per essiccamento a 250° dell'idrato cobaltico. Tutti i metodi descritti nella letteratura per ottenere il Co_2O_3 e tutti quelli tentati a temp. superiori ai 265° hanno portato solamente a Co_3O_4 .

3. I prodotti descritti come sottossido di cobalto Co_2O sono costituiti solo da miscele di cobalto metallico e di ossido cobaltoso.

4. Tra gli idrossidi del cobalto, solo l'idrossido cobaltoso presenta una struttura cristallina ed una composizione definita. Ha una struttura romboedrica (tipo brucite) con cella elementare ortorombica di lato $a = 3,19 \text{ \AA}$ e $c/a = 1,46$ contenente una molecola $\text{Co}(\text{OH})_2$.

5. L'idrossido cobaltico $\text{Co}(\text{OH})_3$ non si è potuto ottenere come sostanza a struttura cristallina propria, ma presenta nei fotogrammi dei raggi X le stesse linee del Co_2O_3 puro, composto che è capace di fornire per disidratazione.

6. Gli altri ossidi ed idrati descritti nella letteratura, inferiori al Co_2O_3 ed al $\text{Co}(\text{OH})_3$, non possono ritenersi individui chimici definiti, ma rappresentano soltanto miscele degli ossidi e degli idrati suindicati, aventi casualmente una data composizione, o stadi diversi di idratazione degli stessi ossidi.

7. Non si è riusciti ad ottenere allo stato secco ossidi superiori al Co_2O_3 .

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.
