

NATTA G. E PASSERINI L.

Sulla costituzione del verde di Rinmann, del bleu di Thènard e di altri derivati colorati solidi degli ossidi del cobalto

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 59 FASC. IX.

ROMA
ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA
VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154
1929 - VII.

NATTA G. e PASSERINI L. — Sulla costituzione del verde di Rinmann, del bleu di Thénard e di altri derivati colorati solidi degli ossidi del cobalto.

I vivaci e caratteristici colori che gli ossidi del cobalto possono fornire, se calcinati in miscela con certi ossidi metallici, erano noti già agli antichi e furono anche applicati come pigmenti coloranti. Largamente conosciuti sono poi per le loro applicazioni nei saggi dell'analisi chimica qualitativa.

Tre tipi di colorazione sono particolarmente frequenti: Quella azzurra, di cui un caso tipico è rappresentato dal bleu di Thénard, che si ritrova anche in certi sali cobaltosi anidri, specialmente in quelli di acidi non ossigenati quali il cloruro ed il solfocianuro; quella rosa, comune ai sali idrati ed alle soluzioni diluite contenenti l'ione cobaltoso, che si ritrova anche in certi composti anidri, quali il solfato cobaltoso, il carbonato, il fluoruro e in quel prodotto, di cui ci siamo particolarmente occupati, che si ottiene calcinando una miscela di ossidi cobaltoso e di magnesio; la colorazione verde, che si osserva nel verde di Rinmann, nel bromuro, nel cromito, nello stannato ed in qualche altro composto cobaltoso.

La natura delle diverse colorazioni che possono presentare i composti del cobalto bivalente è stata, come è facile immaginare, oggetto dello studio di molti sperimentatori ed argomento di varie pubblicazioni. Ma nello spoglio della ricca letteratura si incontrano spesso ipotesi contraddittorie, anche riguardo alla costituzione dei prodotti più noti, soprattutto nel campo dei sistemi binari tra gli ossidi del cobalto e gli altri ossidi metallici.

Abbiamo creduto che nello studio della intima costituzione di questi prodotti l'analisi röntgenografica possa portare un contributo decisivo e perciò la abbiamo applicata nell'esame di alcuni sistemi tra gli ossidi del cobalto e certi ossidi di metalli bivalenti, trivalenti e tetravalenti.

Verde di Rinmann.

Da lungo tempo era noto che calcinando dell'ossido o certi altri composti di zinco con dell'ossido o del nitrato di cobalto si ottiene un'intensa colorazione verde. Tale colorazione era già stata descritta prima della fine del diciottesimo secolo dallo svedese Rinmann. Questi

riteneva che fosse un colore misto, risultante dalla miscela di una modificazione azzurra all'ossido cobaltoso con un ossido di zinco giallo. Il verde di R., insieme ad altri derivati colorati dell'ossido di cobalto, fu più tardi studiato da diversi sperimentatori (4) e particolarmente da Hedvall (2). Ciononostante la intima costituzione del verde di R. non può ritenersi ancora interamente chiarita.

Hedvall scaldando a 1100° - 1300° in atmosfera di anidride carbonica miscele di ossido di zinco e di carbonato cobaltoso ed usando del cloruro potassico come fondente, ha ottenuto dei cristalli verdi esagonali in tavole, in lunghi aghi o in piramidi, che spesso contengono, come inclusioni, dei bellissimi cristalli cubici di ossido cobaltoso.

I prodotti così ottenuti conterrebbero tutto il cobalto allo stato bivalente e non avrebbero una composizione definita. H. trova densità intermedie a quelle dei componenti, talvolta leggermente minori, ma non riesce ad ottenere prodotti omogenei, rimanendo sempre delle occlusioni di ossido cobaltoso cristallino. Alcuni dei cristalli verdi risultarono con la composizione: 1 CoO: 4,8 - 5 ZnO e con una densità di 5,69. H. ritiene perciò che il verde di R. sia una soluzione solida dell'ossido cobaltoso in quello di zinco esagonale, supponendo che i due ossidi siano isodimorfi, appoggiandosi anche ad un lavoro di Weber, che avrebbe descritta una modificazione cubica dell'ossido di zinco.

Lo stesso parere di H. riguardo alla costituzione del verde di R. espongono Witteveen e Farnan (3) in una loro pubblicazione di carattere comparativo sulle colorazioni generate dall'ossido di cobalto.

Noi abbiamo ripreso in esame la questione ed abbiamo esaminato anche i prodotti verdi, che si ottengono riscaldando a contatto dell'aria miscele degli ossidi di zinco e di cobalto, o dei loro nitrati e che contengono, a differenza di prodotti ottenuti da Hedvall operando in ambiente di CO₂, notevoli quantità di cobalto trivalente. Per facilitare la formazione delle soluzioni solide tra gli ossidi siamo anche partiti, in alcune nostre esperienze, da soluzioni solide tra gli idrossidi o tra i carbonati basici ottenute per precipitazione (4) e le abbiamo calcinate, sia in presenza di aria, sia al di fuori di questa, a temperature diverse, sino allo sviluppo delle colorazioni caratteristiche.

(1) L. Storch, Deutsch. naturw. med. Ver. Prag., 3, 57 (1912); Chem. Zentr., 83, 1523 (1912); Gorgeu, Jahresberichte, 1858, 182. (2) J. A. Hedvall, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5 Nr. 6. 27; Chem. Zentr., 1274 (1913); Z. anorg. Chem. 86, 201 (1914); Ber., 45, 2095. (3) H. J. Witteveen e E. F. Farnan, J. Ind. a Eng. Chem., 13, 1061 (1912). (4) G. Natta e L. Passerini, questa Gazzetta, 58, 597, 618 (1928).

Tutti i prodotti furono esaminati coi raggi X col metodo delle polveri e furono analizzati, soprattutto per stabilire la valenza del cobalto.

A questo scopo abbiamo determinato l'ossigeno attivo col dispositivo indicato in un precedente lavoro ⁽⁵⁾, perchè l'ordinario dispositivo di Bunsen, nella sua forma più semplice, non è applicabile, data la lentezza con cui alcuni prodotti, ottenuti in presenza d'aria, si disciolgono in acido cloridrico concentrato e caldo. Oltre ai prodotti che come composizione corrispondono all'ordinario verde di R., abbiamo anche esaminato dei prodotti più ricchi in ossido di cobalto ottenuti in diverse condizioni.

Descriviamo ora separatamente i risultati dell'esame dei prodotti ottenuti in presenza di aria e quelli ottenuti operando in assenza di questa. Notevoli differenze si osservano nei due casi, non soltanto per quel che riguarda il colore dei diversi prodotti, ma anche riguardo alla loro struttura cristallina ed alla percentuale di cobalto trivalente.

Infatti tutte le determinazioni, eseguite sui prodotti ottenuti calcinando all'aria a circa 800° quantità diverse di nitrato di cobalto e di nitrato di zinco, hanno concordemente fornito delle percentuali atomiche di ossigeno attivo che corrispondono o sono soltanto leggermente inferiori alla metà delle percentuali atomiche del cobalto totale contenuto nei prodotti esaminati.

Nella tabella I sono indicate le percentuali in peso di cobalto, calcolate come ossido cobaltoso, e di ossigeno attivo, determinate analiticamente, e sono raffrontate alle percentuali teoriche di ossigeno attivo che si calcolerebbero se tutto il cobalto presente fosse allo stato trivalente.

TABELLA I.

N.	Prodotti preparati per calcinazione dei:	Temp. di prepar.	Colore	% trovato di		% di (1) attivo max teorico
				CoO	O attivo	
1	Nitrati all'aria	800°	Nero	59,92	6,39	6,39
2	» »	800°	Verde cupo	29,49	3,05	3,15
3	Idrossidi all'aria	800°	Verde cupo	49,33	1,35	5,27
4	Carbonati all'aria	1000°	Verde scuro	28,60	0,51	3,05
5	» nel vuoto	1100°	Verde malachite	28,90	0,18	3,08
6	» » »	1000°	Grigio-verdastro	53,57	traccie	5,71
7	» » »	1100°	Bruno-roseo	72,80	traccie	7,76

⁽⁵⁾ G. Natta e M. Strada, questa Gazzetta, 58, 420 (1928).

I prodotti I^o e II^o della tabella I sono stati ottenuti per calcinazione dei nitrati all'aria; il primo presenta la composizione del cobaltito di zinco ($ZnCo_2O_4$), composto che è già stato esaminato precedentemente da uno di noi ⁽⁶⁾. I prodotti contenenti meno cobalto ed ottenuti in condizioni analoghe presentano tinte verdi aventi tonalità più o meno cupa a seconda della temperatura a cui sono stati portati, della percentuale di cobalto presente e soprattutto della percentuale di ossigeno attivo.

Con l'aumentare della temperatura al di sopra di 900°-1000° diminuisce la percentuale di ossigeno attivo e, col diminuire di questa, aumenta, almeno per i prodotti contenenti non oltre il 30% di cobalto, la vivacità e la intensità della tinta verde.

Non potendosi microscopicamente stabilire la omogeneità dei prodotti ora considerati li abbiamo sottoposti a reattivi diversi per veder se era possibile separare le diverse fasi eventualmente presenti.

Per trattamento con acidi diluiti a freddo i prodotti di colore verde cupo, contenenti ossigeno attivo, che al microscopio sembrano omogenei, si disciolgono parzialmente, mentre il cobaltito di zinco puro praticamente non viene attaccato.

Nella dissoluzione la tinta verde scompare e rimane un residuo nero, che contiene tutto il cobalto trivalente che possedeva il prodotto prima dell'attacco. La maggior parte dello zinco si discioglie e solo il cobalto bivalente eventualmente presente. Il residuo nero contiene ancora una parte dello zinco ma sotto forma di cobaltito $ZnCo_2O_4$.

L'analisi röntgenografica ha confermato la inomogeneità dei prodotti, ottenuti per calcinazione all'aria, e la presenza in essi del cobaltito.

Noi abbiamo esaminato coi raggi X e con anticatodo di cobalto i prodotti contenenti 11,8, 23,2 e 47,7% di cobalto, ottenuti calcinando in presenza di aria miscela di nitrati di zinco e di cobalto.

Sebbene si possano anche ottenere prodotti già fortemente colorati in verde, pur usando percentuali minori di ossido di cobalto, abbiamo preferito esaminare prodotti più ricchi, perchè l'analisi röntgenografica difficilmente potrebbe rilevare, col metodo delle polveri, percentuali troppo piccole di una sostanza presente in una miscela.

I fotogrammi delle polveri risultano ricchissimi di linee. Alcuni di questi furono microfotometrati con un microfotometro di Kipp e Zonen ed una delle microfotometrie (II), che corrisponde ad un prodotto contenente il 23,2% di cobalto, è rappresentata in fig. 1, nella quale è paragonata con la microfotometria (I) dell'ossido di zinco e con quella (III)

⁽⁶⁾ G. Natta e M. Strada, Rendic. R. Accad. Lincei, serie 6^a, vol. VII, 1024 (1928).

del cobaltito di zinco puro. Le linee principali di questi due ultimi composti si trovano nel fotogramma del verde di Rinmann nelle loro posizioni quasi immutate. In figura sono segnati per ogni linea gli in-

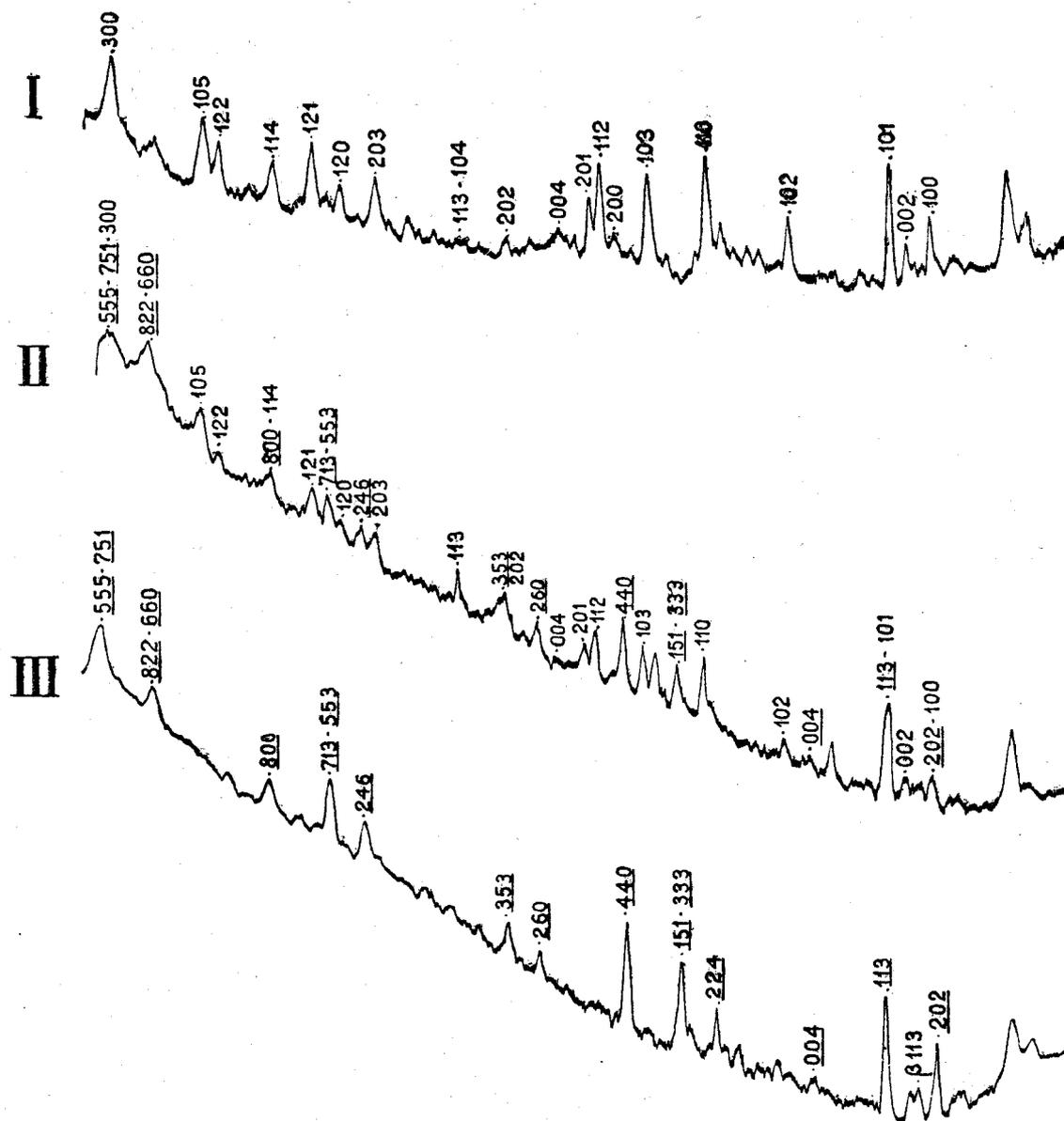


Fig. 1.

dici delle faccie che hanno prodotti riflessioni: Quelli che corrispondono a faccie del cobaltito di zinco appaiono sottolineati.

Dal fotogramma del prodotto contenente il 23,2% di cobalto, sono state calcolate, come risulta dalla tabella I, le costanti reticolari dell'ossido e del cobaltito di zinco. Non si osservano nel fotogramma linee non ordinabili.

È risultata per l'ossido di zinco una costante di $3,24 \text{ \AA}$ (che corrisponde al valore da noi determinato con lo stesso dispositivo sperimentale per l'ossido puro), per il cobaltito cobaltoso $8,06 \text{ \AA}$ (valore concordante con quello del composto puro).

TABELLA II.

Verde di Rinmann ottenuto per calcinazione dei nitrati all'aria						
sen $\theta/2$	I. oss	d	Struttura tipo ZnO		Struttura tipo ZnCo ₂ O ₄	
			hkl	a	hkl	a
0,319	md	2,803	—	—	202	7,90
0,334	mf	2,675	100	3,09	—	—
0,358	m	2,494	002	3,10	—	—
0,375	f	2,386	101	3,13	113	7,01
0,452	m	1,981	—	—	004	7,92
0,479	md	1,858	102	3,14	—	—
0,552	md	1,619	—	—	224	7,94
0,562	f	1,589	110	3,18	—	—
0,584	mf	1,531	—	—	{ 151 } { 333 }	7,95
0,616	f	1,451	103	3,18	—	—
0,634	f	1,406	—	—	440	7,96
0,659	f	1,356	112	3,19	—	—
0,669	md	1,335	201	3,19	—	—
0,695	d	1,286	004	3,20	—	—
0,707	mf	1,263	—	—	260	7,99
0,731	f	1,222	202	3,20	353	8,01
0,764	md	1,169	{ 113 } { 104 }	3,20 3,21	—	—
0,825	mf	1,082	203	3,21	—	—
0,833	md	1,072	—	—	246	8,03
0,845	md	1,057	120	3,23	—	—
0,854	f	1,045	—	—	{ 713 } { 553 }	8,04
0,864	mf	1,034	121	3,22	—	—
0,886	f	1,008	114	3,22	008	8,06
0,911	d	0,981	122	3,24	—	—
0,915	f	0,977	105	3,24	—	—
0,941	m	0,949	—	—	{ 660 } { 822 }	8,06
0,956	mf	0,934	300	3,24	—	—
0,960	mf	0,931	—	—	{ 555 } { 751 }	8,06

quarzo, nel quale durante tutta l'esperienza si è mantenuto, mediante l'aspirazione di una pompa ad olio a capsulismi, un vuoto corrispondente a pressioni da 1/10 a 1/100 di mm. di mercurio.

I prodotti così ottenuti non presentano che tracce di ossigeno attivo. Durante l'esperienza piccole quantità di ossido di zinco sono volatilizzate e perciò i prodotti furono analizzati per determinarne la composizione.

I prodotti contenenti meno del 40 % di cobalto presentano una colorazione verde molto vivace e molto più intensa dei prodotti di analoga composizione ma calcinati all'aria.

TABELLA III.

VERDE DI RINMANN CONTENENTE IL 28,9 % DI CoO
OTTENUTO PER CALCINAZIONE A 1100° NEL VUOTO.

hkl	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
100	0,3338	m	2,675	3,086
002	0,3583	md	2,494	3,095
101	0,3746	f	2,386	3,127
102	0,4817	mf	1,855	3,133
110	0,5635	f	1,585	3,170
103	0,6170	f	1,448	3,174
200	0,6494	d	1,375	3,175
212	0,6613	f	1,351	3,180
201	0,6704	m	1,332	3,187
004	0,6971	dd	1,281	3,184
202	0,7349	d	1,216	3,188
113 } 104 }	0,7671	d	1,165	{ 3,184 3,190
203	0,8281	f	1,078	3,195
120	0,8498	d	1,051	3,213
121	0,8668	f	1,031	3,213
114	0,8878	md	1,006	3,210
122	0,9149	md	0,976	3,218
105	0,9212	f	0,970	3,216
300	0,9563	m	0,934	3,236

I prodotti contenenti quantità poco maggiori di cobalto assumono una tinta incerta verdastra poi rosa sporco. Per quantità ancora maggiore ($\approx 70\%$) di ossido cobaltoso appare una colorazione rosea violacea.

L'analisi röntgenografica rivela nei fotogrammi delle polveri per prodotti contenenti meno del 30% di CoO , le linee dell'ossido di zinco e soltanto quelle, ma alquanto deformate dalla posizione che occupano nel fotogramma dell'ossido puro. Siamo perciò in presenza di so-

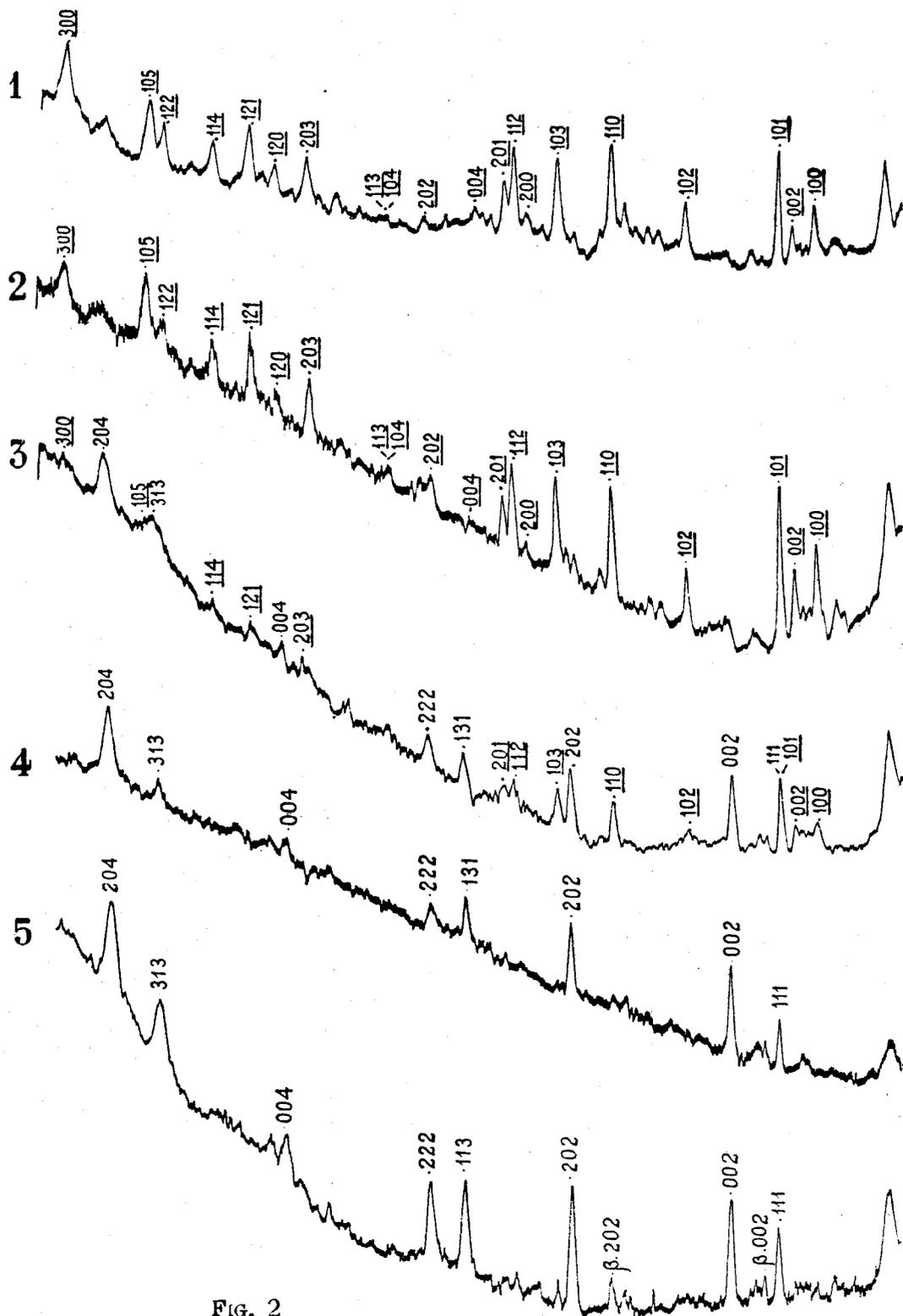


FIG. 2

luzioni solide di ossido cobaltoso in ossido di zinco ed è a queste soluzioni che deve attribuirsi la colorazione del verde di R. È interessante osservare che tale formazione di soluzioni solide pare accompagnata da una contrazione lieve del reticolo esagonale dell'ossido di zinco, pur essendo il raggio ionico dello zinco-ione bivalente leggermente minore di quello del cobalto bivalente.

TABELLA IV.

FOTOGRAMMA DEL PRODOTTO 53,6 % CoO - 46,4 % ZnO

OTTENUTO A 1100° NEL VUOTO.

sen $\theta/2$	I. oss.	d	Soluz. solida tipo ZnO		Soluz. solida tipo CoO	
			hkl	a	hkl	a
0,3338	d	2,675	100	3,086	—	—
0,3567	d	2,505	002	3,107	—	—
0,3746	f	2,386	101	3,127	111	4,132
0,4289	f	2,084	—	—	002	4,168
0,4802	d	1,862	102	3,143	—	—
0,5635	f	1,585	110	3,170	—	—
0,6018	f	1,485	—	—	202	4,200
0,6156	d	1,452	103	3,185	—	—
0,6600	md	1,354	112	3,186	—	—
0,6704	d	1,332	201	3,187	—	—
0,7033	mf	1,271	—	—	131	4,213
0,7321	mf	1,220	—	—	222	4,230
0,8271	md	1,080	203	3,200	—	—
0,8424	md	1,060	—	—	004	4,240
0,8660	md	1,031	121	3,213	—	—
0,8870	d	1,007	114	3,212	—	—
0,9149	dd	0,976	122	3,218	—	—
0,9157	m	0,975	—	—	313	4,250
0,9212	md	0,970	105	3,216	—	—
0,9384	f	0,952	—	—	204	4,257
0,9563	d	0,934	300	3,236	—	—

Nella tabella 3^o sono raccolti i risultati del calcolo di un fotogramma ottenuto con antikatodo di cobalto di un prodotto contenente il 28,90 % di CoO.

Si calcola per la soluzione solida esagonale un lato della cella elementare di $3,22 \pm 0,005 \text{ \AA}$, un'altezza di $5,18 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Il fotogramma del prodotto al 53,57 % di CoO presenta, come risulta dalla tabella N. 4. tanto le linee dell'ossido cobaltoso, quanto quelle dell'ossido di zinco, spostate in senso opposto. Nella figura 2, ne è riprodotta la microfotometria, ottenuta con un microfotometro di Kipp e Zonen (curva 3^a), ed è paragonata alle microfotometrie degli ossidi di zinco e cobaltoso puri (curve 1^a e 5^a) e dei prodotti contenenti rispettivamente il 28,9 ed il 72,8 % di ossido cobaltoso (curve 2^a e 4^a).

Il prodotto al 53 % di CoO non risulta perciò omogeneo ma formato da una miscela di due tipi di soluzioni solide, l'una esagonale avente il reticolo dell'ossido di zinco ed una cella di lato $a = 3,22 \text{ \AA}$, l'altra cubica col reticolo dell'ossido cobaltoso ed un lato di $4,255 \text{ \AA}$.

Anche all'esame microscopico sotto forti ingrandimenti e con una fortissima illuminazione si riesce ad osservare la presenza di granellini di tinta diversa: alcuni sono verdi altri presentano una tinta rosea violacea. I prodotti al 28,9 ed al 72,8 di CoO, appaiono invece al microscopio omogenei.

Il fotogramma del prodotto al 72,8 % di CoO presenta, come risulta dalla tabella 5, soltanto delle linee che si ordinano nel sistema cubico con un lato della cella elementare di $4,255 \pm 0,005 \text{ \AA}$ e che devono attribuirsi ad una soluzione solida dell'ossido di zinco in quello cobaltoso.

Tali soluzioni solide risultano colorate in rosa. La colorazione incerta dei prodotti al 50 % di CoO si può ritenere provenga dalla miscela delle diverse colorazioni dei due tipi di soluzioni solide contemporaneamente presenti.

La colorazione del verde di R. deve così attribuirsi all'esistenza di soluzioni solide di ossido cobaltoso nell'ossido di zinco esagonale. Tali soluzioni solide risultano, nei prodotti ottenuti per calcinazione in presenza di aria, mescolate con quantità più o meno grandi di cobaltito di zinco.

Soltanto se si opera in presenza di un eccesso di ossido di zinco e se si evita, operando sempre fuori del contatto dell'aria, l'ossidazione del cobalto da bivalente a trivalente, si riesce ad avere dei prodotti omogenei e contenenti soltanto delle soluzioni solide esagonali verdi. Essendo però limitata la solubilità reciproca dei due ossidi cobaltoso e di zinco, si ottengono, quando non è presente uno di questi in forte eccesso, due tipi di soluzioni solide.

TABELLA V.

SOLUZIONE SOLIDA 72,8 % CoO - 21,2 % ZnO

OTTENUTA A 1100° NEL VUOTO.

hkl	sen. $\theta/2$	I. oss.	d	d
111	0,3746	mf	2,386	4,132
002	0,4289	f	2,084	4,168
202	0,6004	f	1,489	4,213
131	0,7009	f	1,276	4,230
222	0,7301	mf	1,223	4,240
004	0,8405	m	1,063	4,252
313	0,9157	mf	0,975	4,250
204	0,9384	f	0,952	4,257

Abbiamo inoltre esaminato anche i prodotti ottenuti per calcinazione all'aria delle soluzioni solide tra idrossidi e tra carbonati basici di zinco e di cobalto bivalente. A differenza dei prodotti ottenuti per calcinazione nel vuoto si osserva una piccola percentuale di ossigeno attivo, tanto più forte quanto più bassa è stata la temperatura di calcinazione. Il colore è più cupo di quello dei prodotti ottenuti per calcinazione nel vuoto. Nella tabella I sono pure riportati i dati analitici relativi ai prodotti, (3° e 4°) ottenuti per calcinazione all'aria e di quelli (5° 6° e 7°) ottenuti invece nel vuoto. Per ulteriore calcinazione a 1000° del prodotto 4° la percentuale di ossigeno attivo è scesa da 1,35 a 0,46.

Essendo il cobalto trivalente, come ha dimostrato l'analisi röntgenografica, presente come cobaltito di zinco, è alla presenza di questo che deve attribuirsi la tinta più cupa che posseggono i prodotti calcinati all'aria.

Bleu di Thénard.

È noto da lungo tempo che calcinando fortemente dell'ossido di alluminio con del nitrato di cobalto o scaldando ad alta temperatura una miscela di idrossidi di alluminio e di cobalto, ⁽⁷⁾ ottenuta per precipitazione, si ottiene un prodotto intensamente colorato in azzurro che viene indicato con diversi nomi: bleu di Thénard, oltremare o bleu di cobalto.

Il colore azzurro venne attribuito all'esistenza di un composto tra gli ossidi componenti. È stato anche supposto che questo sia isomorfo con gli spinelli, essendosi potuto ottenere cristallizzato, in forme del sistema cubico, dell'alluminato di magnesio colorato intensamente in azzurro per un contenuto del 1-2 % di ossido cobaltoso in soluzione solida ⁽⁸⁾.

Hedvall ⁽⁹⁾, oltre all'alluminato di cobalto azzurro, presente solo nei prodotti contenenti meno del 51 % di ossido cobaltoso, afferma di aver ottenuto un alluminato di cobalto verde in prodotti contenenti più del 51 % di CoO. Ha supposto per tale composto la formula $4\text{CoO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, che ha poi modificato in quella $7\text{CoO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁰⁾.

Noi abbiamo studiato coi raggi X, in un recente lavoro ⁽¹¹⁾, il composto CoAl_2O_4 , avente la struttura reticolare degli spinelli e di esso abbiamo determinato le costanti reticolari che concordano con quelle determinate da Holgersson ⁽¹²⁾.

Abbiamo ora esaminato dei bleu di Thénard contenenti una percentuale di cobalto, minore o maggiore di quella che corrisponde al composto CoAl_2O_4 , per stabilire da un lato la costituzione di prodotti che, pur contenendo piccole percentuali di cobalto, posseggono un intenso colore azzurro, e dall'altro se esiste veramente, come ha supposto Hedvall, un alluminato di cobalto di costituzione diversa dal CoAl_2O_4 .

I prodotti esaminati, corrispondenti a diverse percentuali di cobalto, furono ottenuti tutti per calcinazione a 900° di miscele di nitrati

⁽⁷⁾ Elliott, On the Magnetic Combinations. Göttingen, 1862, 33; Longet, L'institut 1849, 206; Jahrsber. üb. Fortschr. Chem. 1849, 281; Binder Technologie 5, 55.
⁽⁸⁾ Ebelmenn, Journ. f. prakt. Chem. 43, 477. ⁽⁹⁾ J. A. Hedvall, Arkiv for. Chemi. Min. och. Geol. 5, Nr. 16, 1 (1914); Chem. Zentralblatt. 86, II, 221 (1915). ⁽¹⁰⁾ J. A. Hedvall, Zeit. für anorg. Chem. 92, 301 (1915). ⁽¹¹⁾ G. Natta e L. Passerini, Questa Gazzetta, 59, (1929). ⁽¹²⁾ Sven Olgersonn, Lunds Universitets Arksskrift, N. F. Avd. 2, 23 9; Klungl. Fysiografiska, Sällskapets Handglar. N. F. 38, 9, 1 (1927); Chem. Zentralblatt. 100, I, 372 (1929).

di alluminio e di cobalto. Furono inoltre sottoposti per un successivo esame ad un ulteriore riscaldamento a contatto dell'aria a 1200°.

I fotogrammi delle polveri dei prodotti ottenuti a 900° e contenenti meno cobalto di quello che corrisponde all'alluminato CoAl_2O_4 , presentano due sistemi di linee, ciascuno dei quali rispecchia più o meno indebolito, a seconda della composizione, il sistema di linee dell'ossido di alluminio o dell'alluminato. Anche dopo prolungato riscaldamento di tali prodotti a 1200 1300° non si osserva nessun cambiamento di struttura, rilevabile attraverso l'esame röntgenografico.

Le posizioni delle linee dei fotogrammi corrispondono esattamente agli stessi angoli di riflessione che si osservano nei fotogrammi dell'ossido di alluminio e dell'alluminato di cobalto puri. Si deduce da ciò che nei prodotti esaminati sono presenti questi composti col reticolo immutato. La esistenza di soluzioni solide resta esclusa, non essendosi riscontrata nessuna deformazione dei reticoli rilevabile coi nostri dispositivi sperimentali, con i quali è possibile percepire una deformazione dell'ordine di grandezza di 0,005 Å.

I bleu di Thénard da noi esaminati risultano perciò costituiti da miscele intime di ossido di alluminio e di alluminato di cobalto. Quest'ultimo per la sua intensa tinta azzurra funge da pigmento colorante, mentre quello agisce da supporto.

L'intensità del colore azzurro dipende appunto dalla percentuale del cobalto presente e dalla finezza di suddivisione dell'alluminato.

Dato il basso peso atomico dell'alluminio, le linee dell'ossido di questo metallo, appaiono nei fotogrammi alquanto deboli e non sono rilevabili se non per prodotti che contengono almeno il 20 % di ossido di alluminio libero e quindi non oltre il 27 % di cobalto.

Abbiamo anche esaminato dei prodotti contenenti più cobalto di quanto corrisponde al composto CoAl_2O_4 . Tali prodotti secondo Hedvall dovrebbero contenere un composto $7\text{CoO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ e possedere una colorazione verde.

Per calcinazione di una miscela delle quantità di nitrato di cobalto e di alluminio, calcolate per ottenere tale composto, noi abbiamo ottenuto, per temperature non superiori ai 1200°, soltanto dei prodotti azzurri e non verdi, ma aventi una tinta più cupa e meno brillante di quella dell'azzurro di Thénard.

Bisogna però tener presente che Hedvall ha operato in condizioni diverse dalle nostre, in presenza di fondenti e non in atmosfera ossidante.

L'analisi coi raggi X col metodo delle polveri ha fornito fotogrammi con le medesime linee dell'alluminato CoAl_2O_4 puro. Tali linee, a parte

qualche leggera differenza di intensità coincidono pure come posizione con quelle dell'ossido salino di cobalto, che possiede una cella elementare di dimensioni praticamente identiche a quelle dell'alluminato di cobalto. Questa coincidenza nelle dimensioni reticolari di due composti diversi, tra loro isomorfi, si deve attribuire alla grande vicinanza nei diametri atomici dei cationi alluminio e cobalto trivalenti. Non possiamo perciò in questo caso distinguere coi metodi röntgenografici se il prodotto esaminato è una miscela meccanica od una soluzione solida dei due composti: $\text{Co}^{++}\text{Co}_2^{+++}\text{O}_4$ e $\text{Co}^{++}\text{Al}_2^{+++}\text{O}_4$.

Lo stretto isomorfismo che lega questi due composti, come lo dimostra l'analogia nelle dimensioni reticolari, fa ritenere come estremamente probabile, se non come certa, l'esistenza di soluzioni solide.

Che non si sia formato il composto $7\text{CoO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, descritto da Hedvall, lo dimostra anche l'analisi chimica. Infatti un composto di tale formula non dovrebbe contenere cobalto trivalente.

La determinazione dell'ossigeno attivo, è stata eseguita con l'apparecchio da noi precedentemente descritto. Per la difficile solubilità di questi prodotti in acido cloridrico concentrato resta nella determinazione dell'ossigeno attivo un piccolo residuo indisciolto che si è pesato a parte. I dati analitici sono riferiti alla parte disciolta che non differisce però come composizione, almeno per quel che riguarda l'alluminio ed il cobalto, da quella del prodotto di partenza. Mentre per l'alluminato CoAl_2O_4 non si sono osservate che tracce trascurabili di ossigeno attivo se ne è trovata invece, per il prodotto contenente cobalto ed alluminio nel rapporto $4/3$, una percentuale di $0,69\%$, di poco inferiore a quella teorica ($0,83\%$) che si calcolerebbe per una soluzione solida di alluminato e cobaltite cobaltosi, supponendo che tutto l'alluminio sia combinato col cobalto per fare l'alluminato e il restante cobalto sia sotto forma di ossido salino. Restano così confermati i nostri risultati röntgenografici, e dimostrata la non esistenza, almeno nelle nostre condizioni sperimentali, del composto $7\text{CoO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ descritto da Hedvall.

**Prodotto rosa che si ottiene per reazione dell'ossido di magnesio
con l'ossido di cobalto.**

Già Berzelius ⁽¹³⁾ aveva osservato che calcinando ad alta temperatura l'ossido di magnesio con certi composti del cobalto si ottiene una massa di un colore roseo.

⁽¹³⁾ *Berzelius*, Pogg. 33, 126 (1834).

Tale colorazione fu attribuita ad un composto, cobaltito di magnesio, che secondo Dufau ⁽¹⁴⁾ sarebbe stato isolato, per riscaldamento nel forno di Moissan, in lamelle trasparenti rosso-granato, lucenti, aventi una densità di 5,06. A tale composto fu attribuita la formula $MgCoO_3$, che accorderebbe colle determinazioni del cobalto e del magnesio eseguite dallo stesso Dufau. La valenza del cobalto non è stata però determinata direttamente in base all'analisi dell'ossigeno attivo.

Solo qualitativamente era stato osservato che sciogliendo quel presunto composto in acido cloridrico concentrato si ha uno sviluppo di cloro, fenomeno che fu attribuito ad una tetravalenza di cobalto.

Opinione completamente diverse esprime Hedvall ⁽¹⁵⁾, che calcinando sino a temperature di 1300° delle miscele di ossidi di cobalto e di magnesio in presenza di cloruro di potassico come fondente, ottenne dei piccoli cristalli cubici ad alto indice di rifrazione in forma di ottaedri o cubo ottaedri, colorati in rosso più o meno intenso a seconda della percentuale di cobalto in essi contenuta. Detto A. per un largo intervallo di composizione ha potuto dimostrare che i preparati sono omogenei e quindi ritiene che non si formi nessun composto definito (cobaltito) ma soltanto delle soluzioni solide tra ossido cobaltoso ed ossido di magnesio. Ritiene verosimile che questi due ossidi siano tra loro miscibili in tutti i rapporti.

La piena miscibilità tra l'ossido cobaltoso e quello di magnesio è stata dimostrata recentemente da uno di noi ⁽¹⁶⁾ mediante l'analisi röntgenografica delle soluzioni solide tra ossidi, preparate disidratando a temperature relativamente basse ($\approx 300^{\circ}$), le soluzioni solide corrispondenti tra idrossidi ottenute per precipitazione ⁽¹⁷⁾.

Le soluzioni solide tra gli ossidi cobaltoso e di magnesio, così preparate, non presentano però la colorazione rosea dei prodotti ottenuti da Berzelius, perchè tale colorazione si manifesta soltanto a temperature più alte. Abbiamo perciò portato tali soluzioni solide a temperature di oltre 1000° , in presenza di aria, per ricercare se ha luogo a tali temperature una modificazione della struttura cristallina oppure se per ossidazione del cobalto si forma in tali condizioni del cobaltito di magnesio.

I prodotti così ottenuti, di colore roseo, presentano solo alla superficie una tinta brunastra, e soltanto tale crosta superficiale svolge per trattamento con acido cloridrico del cloro.

⁽¹⁴⁾ Dufau, *Compt. rend.* 123, 239 (1896); *Ann. Chim. Phys.* (7), 12, 257, 278 (1897). ⁽¹⁵⁾ Hedvall, *Zeitsch. f. anorg. Chem.* 86, 296 (1914) *Arkiv. för Kemi, Min. och. Geol.* 5, Nr. 13, 1 (1914). ⁽¹⁶⁾ L. Passerini, *questa Gazzetta*, 59, 147 (1929). ⁽¹⁷⁾ G. Natta e L. Passerini, *questa Gazzetta*, 58, 597 (1928).

Solo superficialmente ha luogo una ossidazione, ma questa, anche dopo lunga calcinazione, è ben lungi dall'essere completa, e le quantità di ossigeno attivo, determinate sperimentalmente su campioni di tinta brunastra, sono molto inferiori a quelle che risulterebbero se tutto il cobalto fosse allo stato trivalente. I prodotti rosei contengono solo tracce di ossigeno attivo.

I fotogrammi eseguiti col metodo delle polveri dimostrano che anche i prodotti rosei ottenuti ad alta temperatura sono costituiti da soluzioni solide di ossido cobaltoso ed ossido di magnesio, confermando così i risultati di Hedvall.

Nella tabella VI^a sono raccolti i risultati del calcolo di un fotogramma di un prodotto ottenuto a 1000°, contenente il 50% di ossido cobaltoso ed il 50% (molecolare) di ossido di magnesio. Il lato della cella elementare della soluzione solida, che per la sottigliezza delle linee appare omogenea, risulta di $4,220\text{Å} \pm 0,005$, intermedia perciò a quella degli ossidi puri ($4,230\text{Å}$ per il CoO, $4,205\text{Å}$ per il MgO).

In fig. 3 sono riprodotte le microfotometrie, eseguite con un microfotometro di Kipp e Zonen, dei fotogrammi ottenuti con anticatodo di cobalto. La curva I si riferisce all'ossido di magnesio puro, quella II al

TABELLA VI.

SOLUZIONE SOLIDA 50% CoO - 50% MgO.

hkl	λ	sen. $\theta/2$	d	a	I. oss.
111	α	0,376	2,374	4,12	mf
002	β	0,391	2,067	4,13	md
002	α	0,402	2,069	4,14	ff
202	β	0,551	1,466	4,15	md
202	α	0,606	1,474	5,17	ff
113	β	0,652	1,259	4,18	dd
222	β	0,670	1,206	4,18	dd
113	α	0,707	1,263	4,19	ff
222	α	0,739	1,208	4,19	ff
004	α	0,851	1,049	4,20	mf
204	β	0,862	0,934	4,20	dd
331	α	0,925	0,966	4,21	f
204	α	0,946	0,944	4,22	ff

prodotto roseo, soluzione solida equimolecolare dei due ossidi, la curva III si riferisce invece all'ossido cobaltoso puro. Le microfotometrie molto nitide presentano anche alcune linee dovute alla radiazione $K\beta$ del cobalto, e permettono di osservare nettamente lo spostamento delle linee nei fotogrammi col variare del lato della cella elementare.

Le riflessioni dovute a faccie con indici tutti dispari, che presen-

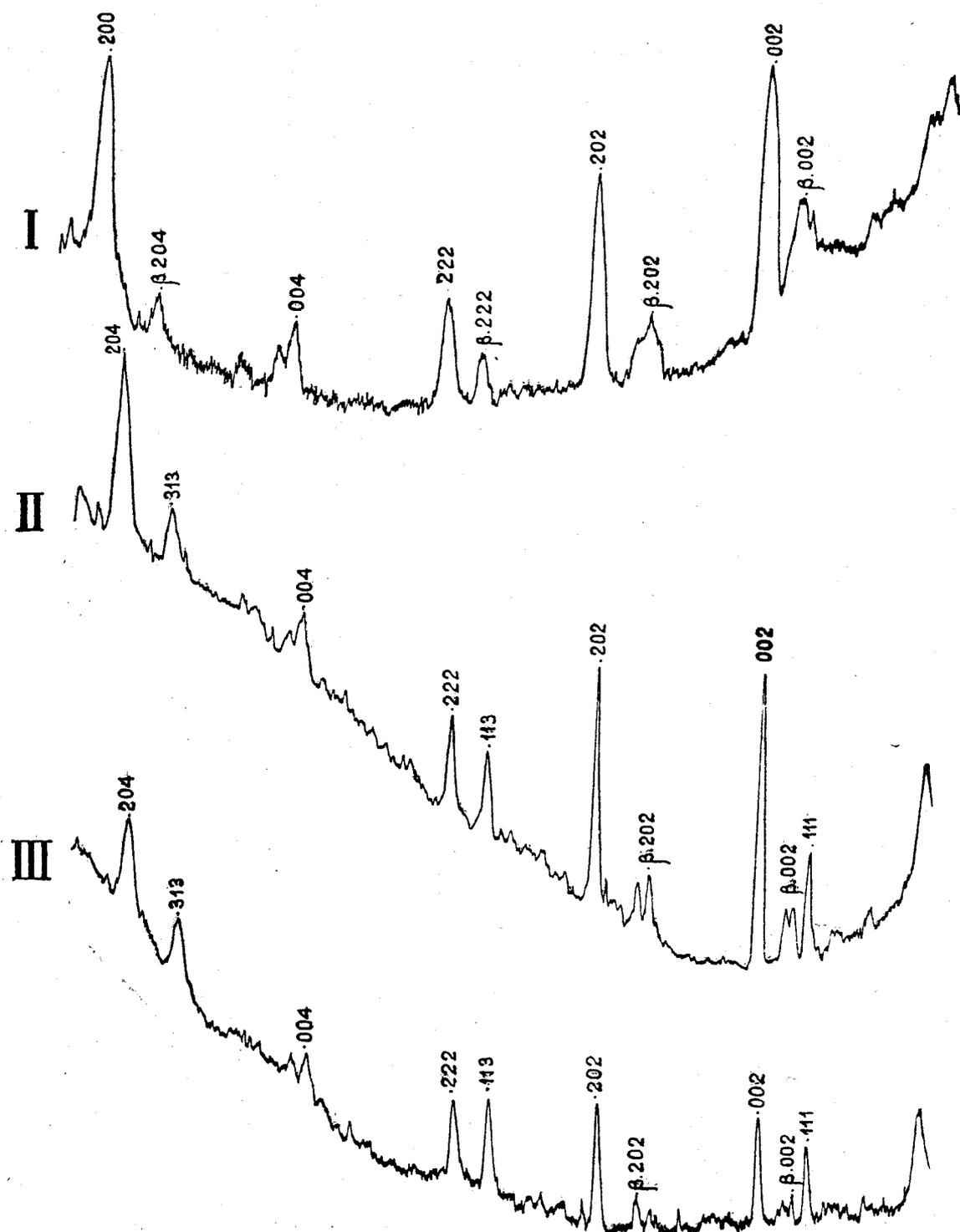


Fig. 3.

tano nella curva dell'ossido cobaltoso altezze quasi eguali a quelle dovute a faccie con indici tutti pari, mancano invece completamente, per l'annullarsi del fattore di struttura (avendo l'ione Mg^{++} e quello O^{--} un egual numero di elettroni esterni) nella microfotometria dell'ossido di magnesio. Appaiono invece con intensità intermedie nella soluzione solida equimolecolare.

La prima linea dei fotogrammi, che nella microfotometria appare con un netto cuspidè (il primo a destra) non è ordinabile e corrisponde alla più forte linea della cellulosa. È dovuta al sottile cilindretto di carta che al solito si impiega per contenere il preparato in esame.

Le linee della soluzione solida equimolecolare sono esattamente in posizioni intermedie a quelle delle corrispondenti linee degli ossidi puri.

Viene così dimostrato che i prodotti rosa esaminati sono costituiti da soluzioni solide di ossido cobaltoso e ossido di magnesio. Le piccole percentuali di cobalto trivalente sono probabilmente dovute a piccole quantità di ossido salino di cobalto, che per il suo colore scuro rende brunastri i prodotti che hanno subito una leggera ossidazione.

Noi non siamo riusciti ad ottenere un cobaltito stabile ad alta temperatura, nemmeno calcinando il prodotto, contenente tutto il cobalto allo stato massimo di ossidazione, ottenuto precipitando contemporaneamente con alcali e bromo l'idrossido cobaltico e quello di magnesio. Durante la calcinazione si ha sviluppo di ossigeno e formazione delle soluzioni solide rosee.

Soltanto disidratando gli idrossidi precipitati a temperature molto basse si ottengono dei prodotti che forniscono dei fotogrammi del tipo degli spinelli e contengono forti percentuali di ossigeno attivo. Il prodotto ottenuto a 250° presenta nei fotogrammi delle linee molto sbandate e sfumate. Migliore è il fotogramma del prodotto ottenuto a 350° , che presenta le stesse linee più intense ed altre che nel precedente fotogramma non erano percettibili.

Sull'esame di questi prodotti, che esorbita dall'argomento di questa nota, riferirà uno di noi (L. Passerini) prossimamente.

**Prodotti che si ottengono per calcinazione ad alta temperatura
dell'ossido stannico con gli ossidi di cobalto.**

È noto che per calcinazione di composti dello stagno con composti del cobalto ad alta temperatura si ottengono, a seconda della composizione, dei prodotti colorati in verde più o meno cupo o ceruleo. Anche

lo stannato di cobalto rosa, ottenuto da soluzioni di stannato potassico con sali di cobalto in presenza di ammoniaca ⁽¹⁸⁾, al quale è stata attribuita la formula $\text{CoSnO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fornisce, per calcinazione, prima un prodotto rosso rame, poi nero, che infine diventa per più forte riscaldamento verde azzurro.

Hedvall ⁽¹⁹⁾ riuscì ad ottenere il composto verde, al quale attribui la formula Co_2SnO_4 , in piccoli cristallini monorifrangenti e dimostrò che i prodotti più ricchi di stagno, di quanto corrisponde alla formula Co_2SnO_4 , forniscono per calcinazione ad alta temperatura delle miscele di questo composto con l'ossido di stagno libero.

I prodotti tecnici impiegati come materie coloranti contengono oltre allo ortostannato cobaltico, notevoli quantità di ossido stannico libero e di silice.

Noi abbiamo esaminato coi raggi X, col metodo delle polveri e con anticatodo di ferro, tanto l'ortostannato cobaltoso puro, quanto i preparati ottenuti per calcinazione del prodotto descritto come metastannato di cobalto.

Abbiamo ottenuto l'ortostannato cobaltoso Co_2SnO_4 trattando con le quantità calcolate di idrato sodico una soluzione contenente una molecola di cloruro stannico e due molecole di cloruro cobaltoso, filtrando, lavando il precipitato e calcinandolo a circa 900° .

Il prodotto così ottenuto di un colore verde cupo, tendente all'azzurro, non contiene ossigeno attivo, contiene lo stagno allo stato tetravalente e tutto il cobalto allo stato bivalente.

Già in un nostro lavoro precedente ⁽²⁰⁾ si è riferito sull'analisi röntgenografica dell'ortostannato cobaltoso, che possiede una struttura cubica, del tipo degli spinelli, ed una cella elementare di $8,605 \text{ \AA}$ di lato. È appunto questo composto che impartisce la tinta verde ai prodotti tecnici.

L'esame röntgenografico dei prodotti contenenti maggiori quantità di ossido stannico, di quelle che sono richieste per formare il composto Co_2SnO_4 , rivela nei fotogrammi delle polveri, accanto alle linee invariate di quest'ultimo, quelle, pure invariate, della cassiterite. Aspetto analogo presenta il fotogramma del prodotto verde ottenuto per calcinazione del metastannato cobaltoso.

⁽¹⁸⁾ A. Ditte, Compt. rend., 96, 702 (1883) Jahr. Fortschr. Chem., 1883, 404.

⁽¹⁹⁾ J. A. Hedvall, Arkiv. Chem. Min. och, Geol., 5, Nr. 18, 7 (1914); Z. anorg. Chem., 92, 369 (1915); 96, 71 (1916). ⁽²⁰⁾ G. Natta e L. Passerini, Rend. Accad. Lincei (1929).

Nella tabella VII sono raccolti i risultati del calcolo di un fotogramma di quest'ultimo prodotto, che presenta le principali linee del composto Co_2SnO_4 , e quelle più forti dell'ossido stannico.

I seni degli angoli di riflessione e le intensità osservate, indicati nelle colonne 5^a e 6^a, sono paragonati con quelli corrispondenti dell'ossido stannico (colonne 3^a e 4^a) e dell'ortostannato cobaltoso (colonne 1^a e 2^a), che furono calcolati da fotogrammi ottenuti nelle medesime condizioni sperimentali ma per i composti puri. L'accordo tra i seni degli

TABELLA VII.

Co_2SnO_4 puro		SnO_2 puro		Prodotto ottenuto per calc. del metastannato cobaltoso						
sen. $\theta/2$	I. oss.	sen. $\theta/2$	I. oss.	sen. $\theta/2$	I. oss.	d	linee del SnO_2		linee del Co_2SnO_4	
							hkl	a	hkl	a
—	—	0,2957	md	0,2957	d	3,272	110	4,630	—	—
0,3271	md	—	—	0,3271	d	2,957	—	—	220	8,360
0,3809	f	0,3714	f	0,3746	f	2,584	101	4,640	113	8,568
—	—	0,5519	ff	0,5532	f	1,749	121	4,700	—	—
0,5817	f	—	—	0,5877	mf	1,645	—	—	151 333	8,547
—	—	0,6115	md	0,6115	d	1,580	002	4,715	—	—
0,6400	ff	—	—	0,6400	f	1,511	—	—	440	8,540
—	—	0,6494	mf	0,6494	md	1,488	310	4,705	—	—
—	—	0,6769	f	0,6769	md	1,428	112	4,710	—	—
—	—	0,6871	f	0,6871	md	1,407	301	4,710	—	—
0,7407	m	—	—	0,7407	d	1,305	—	—	353	8,560
0,7477	m	—	—	0,7477	d	1,293	—	—	622	8,570
—	—	0,7996	ff	0,7986	f	1,211	321	4,723	—	—
—	—	0,8415	f	0,8415	f	1,149	222	4,720	—	—
0,8638	ff	—	—	0,8638	f	1,120	—	—	{ 713 552 }	8,600
—	—	0,8686	mf	0,8686	md	1,113	302	4,710	—	—
—	—	0,8902	f	0,8910	mf	1,085	312	4,718	—	—
0,8987	mf	0,8980	f	0,8980	mf	1,076	411	4,717	800	8,608
—	—	0,9149	mf	0,9149	md	1,056	240	4,724	—	—
—	—	0,9225	md	0,9225	d	1,048	331	3,715	—	—
—	—	0,9354	mf	0,9360	md	1,032	103	1,734	—	—

angoli di riflessione è, entro il campo degli errori di osservazione, perfetto. Dal calcolo del fotogramma del prodotto ottenuto per calcinazione del metastannato cobaltoso si calcola, dalle linee che corrispondono a quelle dell'ortostannato, per la cella di questo, un lato di $8,065 \text{ \AA}$, mentre le restanti linee si ordinano per una cella elementare tetragonale di $4,725 \text{ \AA}$ di lato e di $3,170 \text{ \AA}$ di altezza. Le costanti così determinate concordano esattamente con quelle dei composti puri.

Resta così confermato il lavoro di Hedvall e stabilito che prodotti più ricchi in ossido stannico del Co_2SnO_4 sono sostanzialmente costituiti da semplici miscele di ossido stannico e di ortostannato cobaltoso cristallini e rimane dimostrato che questi due composti non danno tra di loro soluzioni solide.

RIASSUNTO.

1. Sono stati esaminati coi raggi X ed analizzati per determinare la valenza del cobalto, dei prodotti (verdi di Rinmann) ottenuti in diverse condizioni.

I prodotti, che si ottengono per calcinazione di miscele di nitrati cobaltoso e di zinco in presenza di aria a temperature da 800° a 1000° , presentano colore verde cupo e quantità notevoli di cobalto trivalente, minori per i prodotti calcinati a temperature più alte. Risultano dall'esame coi raggi X costituiti da miscele di cristalli di cobaltito di zinco, ZnCo_2O_4 , cubico ($a = 8,06 \text{ \AA}$), con altri aventi un reticolo esagonale, praticamente identico a quello dell'ossido di zinco ($a = 3,24 \text{ \AA}$).

I prodotti più ricchi in cobalto (contenenti oltre il 30-40% di questo) presentano inoltre nei fotogrammi, dopo lunga calcinazione sopra i 1000° , le linee dell'ossido cobaltoso.

I prodotti ottenuti per calcinazione nel vuoto di soluzioni solide tra idrossidi cobaltoso e di zinco o tra i carbonati basici contengono tutto il cobalto allo stato bivalente. Quelli contenenti meno del 30% di CoO presentano una bella tinta verde malachite e sono costituiti da soluzioni solide esagonali di ossido cobaltoso nel reticolo dell'ossido di zinco. Quelli contenenti oltre il 70% di CoO sono rosei e sono costituiti da soluzioni solide cubiche di ossido di zinco nel reticolo dell'ossido cobaltoso.

Per una soluzione solida verde al 28,9% di CoO si è trovato un lato della cella elementare esagonale di $3,220 \text{ \AA} \pm 0,005$ ed una altezza di $5,18 \text{ \AA}$.

Per una soluzione solida rosea al 72,87 di CoO si è trovato un lato della cella cubica di $4,225 \text{ \AA} \pm 0,005$.

I prodotti contenenti quantità intermedie di ossido cobaltoso sono costituiti da miscele di cristalli di cui una parte presenta le stesse co-

stanti reticolari delle soluzioni solide al 28 % di CoO e parte quelle delle soluzioni solide al 72 % di CoO. Il colore del verde di R. è dovuto alle soluzioni solide esagonali. La presenza di cobalto trivalente sotto forma di cobaltito di zinco rende più cupo il colore verde.

Il cobaltito di zinco si dissocia a temperature superiori a 900° - 1000° , tanto più facilmente quanto minore è la pressione, in ossigeno e negli ossidi dei metalli bivalenti.

2. I prodotti rosei che si ottengono per calcinazione ad alta temperatura di miscele di ossido cobaltoso e di magnesio sono esclusivamente costituiti da soluzioni solide cubiche di CoO e di MgO, non contengono cobalto trivalente, se si impedisce l'ossidazione superficiale che può avvenire durante il raffreddamento.

Il cobaltito di magnesio, ottenibile solo a temperature relativamente basse appare meno stabile di quello di zinco e si dissocia già per lieve calcinazione nella soluzione solida cubica tra gli ossidi bivalenti.

L'ossido cobaltoso e quello di magnesio risultano solubili allo stato solido in tutti i rapporti e le costanti reticolari delle soluzioni solide seguono la legge di Vegard. Le soluzioni solide 50 % CoO - 50 % MgO presentano un lato della cella elementare di $4,220 \text{ \AA} \pm 0,005$.

3. Il bleu di Thénard deve la sua colorazione all'alluminato cobaltoso cubico, avente la struttura degli spinelli ed un lato della cella elementare di $8,06 \text{ \AA}$.

I prodotti tecnici azzurri non contengono cobalto trivalente e risultano all'esame röntgenografico costituiti da miscele di due sostanze, una avente il reticolo del corindone, l'altra quello dell'alluminato cobaltoso. I prodotti contenenti più del 50 % di CoO contengono una parte del cobalto allo stato trivalente, hanno colore più cupo, un reticolo analogo a quello dell'alluminato cobaltoso e sono verosimilmente costituiti da soluzioni solide dei due composti isomorfi CoAl_2O_4 e CoCo_2O_4 , aventi praticamente identiche dimensioni reticolari.

4. I prodotti verdi, che si ottengono per calcinazione di miscele di ossido stannico e di composti cobaltosi, devono la loro colorazione all'ortostannato cobaltoso, Co_2SnO_4 , cubico, avente la struttura degli spinelli ed un lato della cella elementare di $8,61 \text{ \AA}$.

I prodotti tecnici sono costituiti da miscele meccaniche di due sostanze, una avente il reticolo della cassiterite, l'altro quello dell'ortostannato cobaltoso, indeformati.

Anche per forte calcinazione del metastannato cobaltoso, si ottiene una miscela di ortostannato e di ossido stannico.