

34

NATTA G. E PASSERINI L.

25

**Spinelli del cobalto bivalente: alluminato,
cromito ferrito e cobaltito cobaltosi**

ESTRATTO

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

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

NATTA G. e PASSERINI L. — Spinelli del cobalto bivalente: aluminato, cromito, ferrito e cobaltito cobaltosi (*).

Nella vecchia letteratura non mancano degli accenni a composti del tipo $\text{CoO.Me}_2\text{O}_3$ tra l'ossido cobaltoso e certi ossidi di metalli trivalenti: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , ecc. È stato anche supposto che qualcuno di essi, come il $\text{CoO.Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾, possa appartenere al gruppo isomorfo degli spinelli ⁽²⁾, ma non è stato sperimentalmente dimostrato. Si deve tenere presente che non tutti i composti tra ossidi metallici del tipo $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ appartengono a tale gruppo isomorfo, per esempio non gli appartengono il crisoberillo e gli alluminati di calcio e di bario ⁽³⁾.

I prodotti descritti nella letteratura come composti del tipo $\text{CoMe}_2^{\text{II}}\text{O}_4$, sono stati per lo più preparati calcinando semplicemente ad alta temperatura le quantità necessarie degli ossidi componenti o di certi loro composti ossigenati, ma non sono stati, almeno per la massima parte, oggetto di un esame rigoroso ed esauriente per quel che riguarda la loro omogeneità e la loro costituzione. Non sono stati descritti, per tali composti, dei caratteri chimici o fisici distintivi, ed anche le proprietà magnetiche, che solo sembrano aver attratto l'attenzione di alcuni sperimentatori ⁽⁴⁾, non appaiono sufficientemente caratteristiche per valere come criterio per stabilirne la costituzione.

In precedenti lavori ⁽⁵⁾ uno di noi ha esaminato alcuni composti tra l'ossido cobaltico e certi ossidi di metalli bivalenti ed ha dimostrato che vi sono composti del cobalto trivalente che appartengono, come struttura ionica e forma cristallina, al gruppo isomorfo degli spinelli. Tra questi è stato descritto il cobaltito cobaltoso come uno spinello del cobalto trivalente e del cobalto bivalente. È perciò prevedibile che possano esistere altri composti dell'ossido cobaltoso con ossidi di metalli trivalenti, che appartengano pure al gruppo degli spinelli, in accordo

(*) Lavoro giunto alla Redazione Gazzetta il 14 gennaio 1929.

⁽¹⁾ *Ebelmen*, Ann. Chim. Phys., (3), 22, 213 (1848); (3), 33, 67 (1851); Chimie Ceramique, etc., Paris, 1, 127, 160 (1861); Mem. présentés par divers Savant à l'Acad. des Sc., 13, 561 (1852). ⁽²⁾ *J. A. Hedvall*, Svenk Kem. Tidskr., 37, 166; Zentralblatt, 96, 1946 (1925). ⁽³⁾ *P. Groth*, Chemische Krystallographie, 2, 749 (Leipzig 1908). ⁽⁴⁾ *J. A. Hedvall*, loc. cit.; *Elliot*, On the magnetic combination, 33 (Göttingen, 1862); *S. Hilpert*, Ber. Chem. Ges., 42, 2248 (1909). ⁽⁵⁾ *G. Natta e F. Schmid*, Rend. Accad. Lincei, 4, 6^a serie, 2^o sem. 146 (1926).

col frequente isomorfismo che si osserva tra magnesio, ferro e cobalto bivalenti.

In questa nota raccogliamo i risultati da noi ottenuti mediante l'esame röntgenografico dei composti che l'ossido cobaltoso fornisce con gli ossidi dell'alluminio, del cromo e del ferro trivalenti. Abbiamo anche esaminato gli interi sistemi binari tra detti ossidi, specialmente allo scopo di trovare delle relazioni tra le interessanti e caratteristiche colorazioni che si sviluppano nelle reazioni tra l'ossido di cobalto e certi altri ossidi metallici. Di questo riferiremo in una prossima comunicazione.

I. - Alluminato cobaltoso.

Sebbene da lunghissimo tempo sia noto che l'ossido di alluminio fornisce, se arroventato con composti del cobalto, un prodotto di un colore azzurro intenso, detto bleu di Thenard o bleu di Leithner ⁽⁶⁾, non appare sia stato studiato ancora esaurientemente il composto CoAl_2O_4 , la cui esistenza è stata supposta da numerosi autori, ma non scientificamente dimostrata. Elliot ⁽⁷⁾ dice di ottenere per arroventamento di una miscela equimolecolare dei due ossidi CoO e Al_2O_3 un prodotto azzurro cupo non magnetico (anche i due ossidi componenti non sono magnetici) ma non ha dimostrato l'omogeneità di tale prodotto. Hedvall ⁽⁸⁾ operando ad alte temperature ottiene, a seconda della composizione, due prodotti, uno verde ed uno azzurro, al primo dei quali attribuisce la formula $4\text{CoO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁹⁾, che poi modificò in quella $7\text{CoO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, ma non riuscì ad ottenere nessuno dei due prodotti allo stato cristallino. Suppose, cionondimeno, che l'alluminato azzurro debba appartenere alla classe degli spinelli, ma non riuscì ad ottenere un prodotto di composizione definita nemmeno ripetendo il metodo di Ebelmen ⁽¹⁰⁾. Questi aveva ottenuto, usando come fondente dell'anidride borica, dei cristalli ottaedrici di alluminato di magnesio e cobalto contenenti però soltanto 1,7 % di CoO . Si potrebbe supporre che il prodotto cristallino di Ebelmen sia una soluzione solida dell'alluminato di cobalto nello spinello di magnesio.

Per determinare la struttura cristallina e la costituzione chimica dell'alluminato di cobalto abbiamo esaminato coi raggi X, e col metodo

⁽⁶⁾ *Louyet*, L'Istitut, 206 (1849); *Jahrsber. üb. Fortschr. Chem.*, 281 (1849).

⁽⁷⁾ *Elliot*, loc. cit. ⁽⁸⁾ *J. A. Hedvall*, *Arkiv. för Kemi, Min. och Geol.*, 5, Nr., 16, 1 (1914); *Zentralblatt*, 86, II, 221 (1916). ⁽⁹⁾ *J. A. Hedvall*, *Zeit. f. anorg. Chem.*, 92, 301 (1915). ⁽¹⁰⁾ *Ebelmen*, *Journ. f. prakt. Ch.*, 43, 477 (1918).

delle polveri, il prodotto ottenuto evaporando e calcinando a 1000° una soluzione di nitrato di alluminio e di nitrato di cobalto contenente due atomi di alluminio per ogni atomo di cobalto. Il fotogramma eseguito con le radiazioni K di un anticatodo di ferro, emesse da un tubo Philips del tipo ad anticatodi ricambiabili, è stato confrontato con quelli degli ossidi di cobalto e dell'ossido di alluminio, pure ottenuti col medesimo anticatodo e con lo stesso dispositivo sperimentale. Nessuno dei due sistemi di linee dei due ossidi semplici si ritrova nel fotogramma dell'alluminato, che, a parte alcune differenze di intensità, presenta un sistema di linee in posizioni molto vicine a quelle degli altri fotogrammi di spinelli. Tutte le linee si ordinano nel sistema cubico per un lato della cella elementare di 8.06 \AA .

TABELLA I. ALLUMINATO COBALTOSO. - Fe ant.

h k l	λ	sen $\theta/2$	d	α	I. oss.	I. calc.
2 0 2	α	0,347	2,786	7,88	mf	152
1 1 3	β	0,368	2,382	7,90	d	—
1 1 3	α	0,405	2,388	7,92	f	189
0 0 4	α	0,486	1,988	7,95	m	118
1 5 1 } 3 3 3 }	β	0,573	1,532	7,96	d	—
2 2 4	α	0,593	1,632	7,98	mf	196
4 4 0	β	0,621	1,413	7,99	d	—
1 5 1 } 3 3 3 }	α	0,628	1,539	8,00	f	{ 121 40
4 4 0	α	0,682	1,417	8,01	ff	980
3 5 1	α	0,713	1,356	8,02	d	242
2 6 0	α	0,762	1,268	8,02	md	152
3 5 3	α	0,789	1,225	8,04	md	96
2 4 6	β	0,815	1,076	8,05	dd	—
5 5 3 } 7 1 3 }	β	0,838	1,047	8,04	dd	—
2 4 6	α	0,899	1,076	8,05	f	257
5 5 3 } 7 1 3 }	α	0,922	1,049	8,06	f	{ 164 82
8 0 0	α	0,959	1,008	8,06	f	347

L'alluminato di cobalto presenta un lato della cella elementare molto vicino a quello del cobaltito cobaltoso. Per stabilire che il prodotto esaminato non contenga una miscela costituita principalmente da questo ultimo composto abbiamo determinato l'ossigeno attivo. Data la difficile attaccabilità dagli acidi abbiamo finemente macinato tale prodotto e lo abbiamo trattato con acido cloridrico concentrato bollente, nell'apparecchio descritto in una precedente nota ⁽¹¹⁾. Nemmeno dopo una lunga ebollizione lo si riesce a disciogliere completamente. La determinazione dell'ossigeno attivo non ne rivela che tracce trascurabili, al contrario di quanto avverrebbe se il prodotto contenesse delle quantità sensibili di ossido salino di cobalto.

Risulta per la cella elementare dell'alluminato di cobalto un volume di $523,6 \times 10^{-24}$ cmc. Supponendo che contenga otto molecole di $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ si calcola una densità di 4,50, molto vicina a quella, 4,57, determinata sperimentalmente da Hedvall ⁽¹²⁾. Dalle dimensioni della cella elementare e dal numero di molecole in essa contenute appare molto probabile che l'alluminato di cobalto cristallizzi secondo la struttura degli spinelli. Questo viene confermato dal calcolo delle intensità delle linee dei totogrammi. Nella tabella I, oltre i seni degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, gli indici delle faccie ed il valore che si calcola per il lato della cella elementare, sono raccolte nelle ultime due colonne le intensità osservate e quelle calcolate moltiplicando il numero dei piani cooperanti alle singole riflessioni per il fattore di struttura delle faccie considerate. Si è supposto in tale calcolo del fattore di struttura che gli atomi di alluminio di cobalto e di ossigeno occupino le posizioni reticolari che sono state dimostrate per gli altri spinelli e particolarmente per i cobaltiti di zinco e di cobalto. Nel nostro caso naturalmente si è supposto che il cobalto bivalente occupi la posizione che il magnesio e lo zinco occupano negli spinelli già studiati.

L'accordo tra intensità osservate ed intensità calcolate è sufficientemente buono e dimostra che l'alluminato di cobalto presenta la struttura degli spinelli.

II. - Cromito cobaltoso.

Elliot ⁽¹³⁾ aveva osservato che precipitando con carbonato sodico una soluzione di allume di cromo e di cloruro di cobalto e calcinando il precipitato si ottiene un prodotto non magnetico dotato di una bella

⁽¹¹⁾ G. Natta e M. Strada, questa Gazzetta, 58, 419 (1928). ⁽¹²⁾ J. A. Hedvall, Arkiv. för Kemi, Min. och. Geol., 5, Nr. 16, 1 (1914). Zentralblatt, 86, II, 221 (1915).

⁽¹³⁾ Elliot, loc. cit.

tinta verde scura. Max Gröger ⁽¹⁴⁾ avrebbe invece ottenuto un cromito nero di cobalto, che contiene del cobalto bivalente e del cobalto trivalente, calcinando il cromato basico di cobalto. Hedvall ⁽¹⁵⁾, usando dei fondenti, poté ottenere del cromito di cobalto cristallino in ottaedri verdi, difficilmente solubili negli acidi minerali anche se concentrati e caldi. Mancano però dei dati analitici su tali prodotti soprattutto per quel che riguarda la determinazione quantitativa dell'ossigeno attivo per stabilire la valenza del cobalto.

Noi abbiamo preparato il cromito cobaltoso semplicemente evaporando e calcinando a 900° una soluzione contenente una molecola di nitrato di cobalto ogni due molecole di nitrato di alluminio. Abbiamo determinato l'ossigeno attivo con lo stesso apparecchio precedentemente descritto. Per quanto meno difficilmente solubile dell'alluminato, il cromito cobaltoso non si scioglie che incompletamente, anche dopo lunga ebollizione, nell'acido cloridrico concentrato e caldo. Dalla determinazione dell'ossigeno attivo ne risultano solo tracce minime, il che dimostra che il cobalto si trova nel prodotto esaminato tutto allo stato bivalente.

TABELLA II. CROMITO COBALTOSO. - Cr ant.

h k l	λ	sen $\theta/2$	d	α	I. oss.	I. calc.
2 0 2	α	0,399	2,868	8,11	md	152
1 1 3	β	0,422	2,464	8,17	d	—
1 1 3	α	0,460	2,485	8,24	f	427
0 0 4	α	0,552	2,073	8,29	m	312
1 5 1 } 3 3 3 }	β	0,652	1,597	8,30	dd	—
2 2 4	α	0,675	1,694	8,30	d	196
4 4 0	β	0,709	1,468	8,30	dd	—
1 5 1 } 3 3 3 }	α	0,714	1,600	8,31	f	{ 273 91
4 4 0	α	0,778	1,469	8,31	ff	1555
3 5 1	α	0,814	1,405	8,31	dd	69
2 6 0	α	0,870	1,314	8,31	d	152
3 5 3	α	0,901	1,269	8,32	m	216

⁽¹⁴⁾ Max Gröger, Zeit. anorg. Chem., 93, 913 (1915). ⁽¹⁵⁾ J. A. Hedvall, Zeit. f. anorg. Chem., 93, 313.

Coi raggi X, col metodo delle polveri ed usando un anticatodo di cromo, si è ottenuto un fotogramma, le cui linee si ordinano tutte nel sistema cubico per un lato della cella elementare di $8,31 \text{ \AA}$, come risulta dalla tabella II. dove sono raccolti i risultati del calcolo del fotogramma. Ammettendo che la cella elementare contenga otto molecole si calcola per la densità 5,26, valore che accorda con quello determinato da noi sperimentalmente mediante picnometro 5,143.

Dal calcolo del fattore di struttura, supponendo che gli atomi siano disposti nel reticolo analogamente agli altri spinelli, si ha un accordo, tra intensità calcolata e quella sperimentale, sufficientemente buono.

III. - Ferrito cobaltoso.

Dei prodotti considerati quali ferriti di cobalto, furono studiati da Elliot ⁽¹⁶⁾, da Hilpert ⁽¹⁷⁾ e da Martin ⁽¹⁸⁾ ma soltanto per quel che riguarda il loro comportamento magnetico. Hedvall ⁽¹⁹⁾ ottenne, partendo dagli ossidi ed agendo ad alte temperature, un prodotto cristallino, che non conteneva ossido cobaltoso libero, che suppose costituito da ferrito cobaltoso, ma che non potè meglio caratterizzare.

Soltanto durante il corso di questo lavoro siamo venuti a conoscenza delle recenti ricerche di S. B. Hendricks e W. H. Albrecht su alcuni ossidi del ferro e del cobalto ⁽²⁰⁾. Detti A. trovano per il ferrito cobaltoso una cella cubica con un lato di $8,35 \text{ \AA}$, valore che accorda con quello da noi determinato.

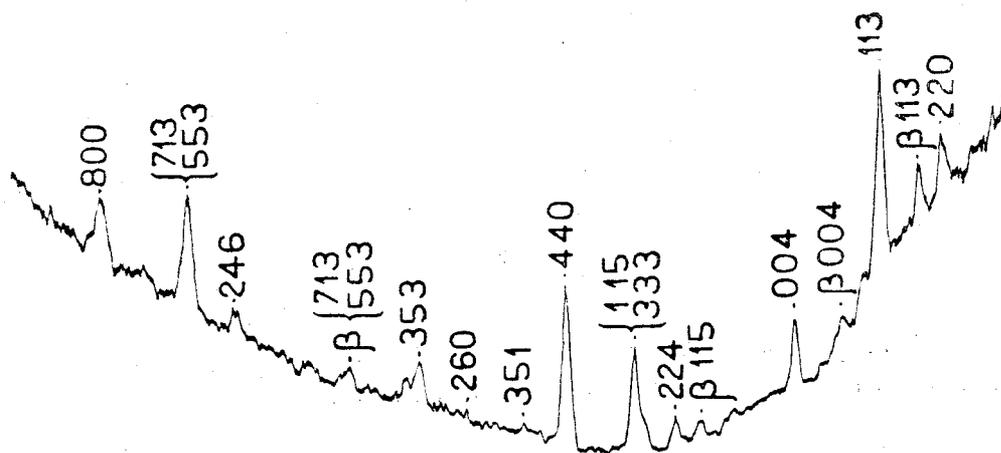
Noi abbiamo esaminato il prodotto ottenuto precipitando una molecola di idrossido cobaltoso e due molecole di idrossido ferrico e calcinando a 900° . Tale prodotto è solubile abbastanza facilmente in acido cloridrico concentrato svolgendo solo tracce di cloro. Dalla determinazione iodometrica di questo, la sostanza esaminata risultò contenere soltanto il 0,38 % di ossigeno attivo. Supposto che tutto il ferro sia trivalente risulta in conseguenza solo il 2,80 % di cobalto trivalente di fronte ad un 26,2 % di cobalto totale. D'altro lato non sembra probabile che possa esser presente contemporaneamente del ferro bivalente e del cobalto trivalente, nel quale caso la determinazione dell'ossigeno attivo risulterebbe inadatta per stabilire la presenza di cobalto trivalente.

⁽¹⁶⁾ Elliot, loc. cit. ⁽¹⁷⁾ S. Hilpert, loc. cit. ⁽¹⁸⁾ Martin, Ann. Physik, (4), 55, 561 (1918). ⁽¹⁹⁾ J. Hedvall, Zeit. f. anorg. Chem., 93, 313 (1915). ⁽²⁰⁾ Published nel fascicolo di ottobre 1928 dei Berichte, 69, 2149.

TABELLA III. FERRITO COBALTOSO. - Fe ant.

h k l	λ	sen $\theta/2$	d	α	I. fotom.	I. calc.
2 2 0	α	0,337	2,868	8,11	112	152
1 1 3	β	0,357	5,452	8,14	95	—
1 1 3	α	0,392	2,467	8,18	325	482
0 0 4	β	0,427	2,053	8,21	55	—
0 0 4	α	0,469	2,060	8,24	128	358
1 1 5 } 3 3 3 }	β	0,552	1,588	8,25	45	—
2 2 4	α	0,574	1,686	8,26	57	196
1 1 5 } 3 3 3 }	α	0,606	1,595	8,29	180	{ 308 102
4 4 0	α	0,657	1,472	8,32	265	1673
3 5 1	α	0,688	1,405	8,31	26	49
2 6 0	α	0,734	1,315	8,32	35	152
3 5 3	α	0,760	1,271	8,34	90	244
7 1 3 } 5 5 3 }	β	0,807	1,087	8,35	47	—
2 4 6	α	0,866	1,116	8,36	56	257
7 1 3 } 5 5 3 }	α	0,889	1,088	8,36	190	{ 417 209
8 0 0	α	0,925	1,045	8,36	110	592

Il fotogramma, ottenuto con i raggi X e con anticatodo di ferro, presenta delle linee che si ordinano tutte nel sistema cubico per un lato della cella elementare di 8,36 Å, come risulta dalla tabella III.



La microfotometria ottenuta con un microfotometro di Kipp e Zonen, è riprodotta in figura.

Si calcola un volume della cella elementare $584,3 \cdot 10^{-24}$ cmc. ed una densità, supponendo che la cella elementare contenga otto molecole, 5,34. Questo valore è leggermente superiore a quello da noi determinato sperimentalmente mediante picnometro che risultò 5,186.

Le intensità calcolate, supponendo che il ferrito cobaltoso abbia la struttura degli spinelli, accorda in modo sufficientemente buono con quelle fotometrate.

IV. - Cobaltito cobaltoso.

Anche il cobaltito cobaltoso, che si può ottenere con metodo analogo ai precedenti spinelli, calcinando il nitrato di cobalto, ha la struttura degli spinelli con un lato della cella elementare di $8,06 \text{ \AA}$. La sua struttura è stata discussa in precedenti note ⁽²¹⁾.

RIASSUNTO.

1) I prodotti ottenuti calcinando una molecola di nitrato cobaltoso rispettivamente con due molecole dei nitrati di alluminio, di cromo, di ferro, sono costituiti rispettivamente dai composti $\overset{\text{II}}{\text{Co}}\overset{\text{II}}{\text{Al}}_2\overset{\text{II}}{\text{O}}_4$, $\overset{\text{II}}{\text{Co}}\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_2\overset{\text{II}}{\text{O}}_4$, $\overset{\text{II}}{\text{Co}}\overset{\text{II}}{\text{Cr}}_2\overset{\text{II}}{\text{O}}_4$.

2) L'alluminato, il ferrito ed il cromito cobaltosi risultano, dall'esame coi raggi X, isomorfi con l'ossido salino di cobalto e cristallizzano nel sistema cubico con una struttura reticolare del tipo degli spinelli.

3) Il lato, il volume della cella elementare, la densità calcolata e quella sperimentale degli spinelli del cobalto bivalente sono raccolti nella seguente tabella:

Spinello	<i>a</i>	<i>v</i>	D. calc.	D. sper.
CoAl_2O_4	8,06	524	4,50	4,57
CoCo_2O_4	8,06	524	6,11	6,07
CoCr_2O_4	8,31	574	5,26	5,14
CoFe_2O_4	8,36	584	5,34	5,19

⁽²¹⁾ G. Natta e F. Schmid, loc. cit.; G. Natta e M. Strada, loc. cit.

Nota aggiunta nella correzione delle bozze. — Dopo l'invio di questo lavoro a questa Gazzetta (spedito il 12 gennaio 1929) siamo venuti a conoscenza di un lavoro di Sven Holgersson ⁽²²⁾. La pubblicazione originale svedese non ci era nota ⁽²³⁾. Holgersson trova valori pienamente concordanti con i nostri e precisamente dei lati delle celle elementari di: 8,059 per il CoAl_2O_4 ; 8,319 per il CoCr_2O_4 ; 8,359 per CoFe_2O_4 .

Milano. — Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico. Gennaio 1929.

⁽²²⁾ Recensito nel fascicolo del 16 gennaio 1929 del Chem. Zentralblatt, 100, I, 372.

⁽²³⁾ Lunds Universitets Årsskrift, N. F. Avd., 2, 23, 9.
