

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

nello sperimentare il metodo del Buchanan, migliorato (1), determinando mediante esperienze preliminari i punti di affioramento a diverse temperature, con carichi diversi, nell'acqua distillata.

Solo facendo uso di questi areometri e di questi metodi di misura si potranno ottenere, anche nelle condizioni più sfavorevoli, valori della densità dell'acqua di mare meritevoli di fiducia sino alla quinta decimale.

Geografia fisica. — *Teoria elastica delle dislocazioni tectoniche*. Nota di L. DE MARCHI, presentata dal corrisp. T. LEVI-CIVITA.

Geografia fisica. — II. *Applicazioni geologiche della Teoria elastica delle dislocazioni tectoniche*. Nota di LUIGI DE MARCHI, presentata dal Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

Chimica. — *Sull'ossidazione dei composti cerosi a cerici*. — *Sull'idrato cerico*. — *Sul joduro rameoso*. Note di G. A. BARBIERI, presentate dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Sopra un cobaltito cobaltoso-potassico* (2). Nota di I. BELLUCCI e F. DOMINICI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Nel 1832 M. Becquerel (3), riscaldando alla temperatura del rosso, in contatto dell'aria atmosferica, un ossido di cobalto con eccesso di idrato potassico, osservò che si formavano, in seno alla massa fusa dell'alcali, delle laminette cristalline nere, lucenti, che egli senza analizzare ritenne dovute ad un ossido di cobalto.

Parecchi anni più tardi, nel 1856, Schwarzenberg (4) riprese lo studio di questo supposto ossido cristallizzato del cobalto, riscaldando fortemente in crogiuolo di argento un ossido od anche il carbonato di cobalto insieme ad un eccesso di potassa. Dopo raffreddamento, trattando con acqua la massa

(1) Buchanan, Comptes rendus de l'Academie de France, Juin, 1893, pag. 1321: *Report of the sixth International geographical Congress held in London, 1895*.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

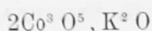
(3) *Annal. de chim. et phys.* [2] 51, 101.

(4) *Liebig's Annalen* 97, 211.

alcalina, Schwarzenberg isolò le suddette laminette cristalline nere lucenti e trovò che queste non erano magnetiche, erano insolubili in acqua, solubili in acido cloridrico concentrato con forte sviluppo di cloro e contenevano oltre cobalto, ossigeno ed acqua anche delle quantità notevoli di potassa che le acque di lavaggio riuscivano ad asportare soltanto dopo arroventamento del composto. In base alle sue analisi egli assegnò a questo prodotto cristallino, seccato a 100°, la formola:



Nello stesso anno Pebal<sup>(1)</sup> tornò a ripreparare questo composto cobaltico, secondo le indicazioni allora dettate da Schwarzenberg, nell'intento di stabilirvi con analisi più rigorose il vero rapporto fra il cobalto e l'ossigeno. Anche il Pebal, come lo Schwarzenberg, ottenne dei prodotti cristallini contenenti sempre notevoli quantità di argento, derivanti dall'attacco del crogiuolo in cui si era eseguita la fusione. Queste impurezze di argento (fino al 2,53 di Ag % di sostanza) turbarono naturalmente i risultati analitici del Pebal; tuttavia, eseguendo numerose determinazioni del rapporto  $\frac{\text{Co}}{\text{O}}$ , egli non poté che confermare il grado di ossidazione  $\text{Co}^3\text{O}^5$ , già ammesso dallo Schwarzenberg, ed in definitiva concluse per la formola:



la quale differisce, come vedesi, da quella precedente di Schwarzenberg per un maggior contenuto in potassa e per l'assenza dell'acqua.

Subito dopo queste ricerche del Pebal è comparsa sullo stesso argomento una Memoria di W. Mayer<sup>(2)</sup> il quale ha eseguito in proposito una serie numerosa e svariata di esperienze, sia per quel che riguarda la durata, le modalità tecniche della fusione, i lavaggi dei prodotti ottenuti, sia per i tentativi riusciti vani onde elevare ancor più in alto il grado di ossidazione del cobalto, col mescolare alla potassa fondente alcune sostanze ossidanti ( $\text{ClO}^3\text{K}$ ,  $\text{NO}^3\text{K}$ ). Il Mayer ha così ottenuto dalle singole fusioni dei prodotti di composizione molto svariata, contenenti sempre impurezze di argento derivanti dal crogiuolo, e per quanto i suoi risultati analitici fossero molto disparati, ha tuttavia ritenuto che al composto in questione spettasse come più probabile la formola già stabilita dallo Schwarzenberg:



in discordanza, come vedesi, con quella data dal Pebal.

Dopo queste ricerche del Mayer nessun'altra Memoria, a quanto noi sappiamo, è comparsa su tale argomento e la formola  $3\text{Co}^3\text{O}^5, \text{K}^2\text{O}, 3\text{H}^2\text{O}$ ,

(1) Liebig's Annalen 100, 257.

(2) Liebig's Annalen 101, 266.

data da Schwarzenberg e poi confermata dal Mayer, è quella che rinviensi a tutt'oggi nei trattati a rappresentare questo composto cobaltico, essendo stata posta in disparte e con sufficiente ragione la formola di Pebal:  $2\text{Co}^3\text{O}^5, \text{K}^2\text{O}$ .

Esaminando le tre Memorie pubblicate dagli AA. ora menzionati, si scorge però facilmente come questi sieno incorsi in gravi difetti specialmente per quel che riguarda l'isolamento del composto cristallino dalla massa dell'alcali ed i relativi lavaggi. Onde se ne trae la convinzione che essi abbiano analizzato composti di una stabilità transitoria, in via di progrediente alterazione, non rappresentanti affatto il composto originale quale formasi in seno alla potassa fusa.

Al grande interesse che in linea generale presenta lo studio delle forme superiori di ossidazione di un qualsiasi elemento si aggiunge nel caso speciale del composto cobaltico di cui ci occupiamo, derivante certamente da un ossido superiore, l'importanza relativamente maggiore che offre ognora l'estendere le conoscenze intorno ai gradi più elevati di ossidazione del cobalto, in relazione con la nuova e disdicevole posizione che oggigiorno si è costretti ad assegnare a questo metallo nella classificazione periodica degli elementi.

Sotto questo punto di vista appariva perciò interessante l'iniziare delle nuove ricerche sul composto cobaltico sù mentovato, cercando di evitare gli inconvenienti nei quali, a parer nostro, sono incorsi gli antichi sperimentatori, in vista anche della circostanza molto favorevole che il materiale di studio si presenta in questo caso con un magnifico aspetto di sottilissime e ben sviluppate laminette cristalline.

È appunto su tale indirizzo che noi abbiamo compiuto delle ricerche, i cui risultati esponiamo qui sotto nella Nota presente.

Diversi erano gli inconvenienti da evitare nella preparazione e nell'isolamento del composto cobaltico di cui ci occupiamo.

Anzitutto, come si è detto, gli sperimentatori sopra citati hanno ottenuto costantemente dei prodotti impuri di notevoli quantità di argento, derivanti dall'attacco del crogiuolo per opera della potassa fusa, e noi, ripetendo eguali fusioni in crogiuolo di argento, non abbiamo potuto che confermare questo grave inconveniente. Ai crogiuoli di argento noi abbiamo sostituito dei crogiuoli di nichel, i quali si sono prestati molto meglio allo scopo e nelle condizioni in cui si effettuavano le nostre fusioni, come diremo più oltre, non venivano sensibilmente attaccati dall'alcali.

In secondo luogo un altro ed ancora più grave difetto si rinviene nel modo con cui gli AA. suddetti, dopo eseguita la fusione, hanno isolato il composto cristallino disseminato nella massa raffreddata dell'alcali. Ognuno di essi infatti ha senz'altro trattato con acqua il contenuto del crogiuolo, se-

parando facilmente, con ripetute levigazioni e decantazioni, il prodotto cristallino dalle impurezze amorfe, più leggere. A tal punto però sorgono concordi le loro osservazioni sulla grandissima difficoltà di asportare con i lavaggi tutto l'alcali dalle laminette cristalline così isolate.

Schwarzenberg asserisce infatti che la potassa non viene asportata dal composto nemmeno con l'acido cloridrico diluito e freddo ed è necessario un preventivo e forte arroventamento del composto stesso per sottrarre con acqua tutto l'alcali.

Pebal ha eseguito accurate decantazioni con acqua, ma non precisa affatto fino a qual punto abbia spinto i lavaggi dei prodotti cristallini da lui analizzati.

Mayer infine si è soffermato più degli altri intorno alle modalità dei lavaggi, che egli ha eseguito:

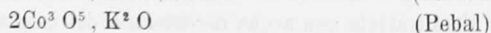
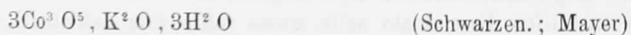
1° con acqua a temperatura ordinaria fino a scomparsa di reazione alcalina nel filtrato. (Ha ottenuto in tal modo prodotti contenenti nei singoli casi dal 7,7 al 12,13 % di  $K^2O$ );

2° per ebollizione più o meno prolungata in seno all'acqua. (Id. id. dal 6,77 al 9,22 % di  $K^2O$ );

3° prima con acqua e poi con acido nitrico di diverse diluizioni, a freddo od a caldo. (Id. id. dal 2,02 al 5,06 % di  $K^2O$ ).

Dalle percentuali ora riportate ben vedesi adunque come vari il contenuto in potassa da parte del composto cobaltico a seconda della natura e dell'intensità dei lavaggi. Lo stesso Mayer ha poi osservato che lavando con acqua non è possibile sottrarre tutto l'alcali al composto: giunge un momento in cui il filtrato non ha più reazione alcalina, ma lasciando le laminette cristalline per qualche tempo in contatto con l'acqua, o bollendole in seno all'acqua, questa assume nuovamente forte reazione alcalina, fenomeno che si rinnova per un tempo molto lungo anche cambiando spessissimo l'acqua. Per la qual cosa egli così conclude: « Diess ist ein Beweis, mit welch' ausserordentlicher Affinität die letzten Procente des Alkali's zurückgehalten werden. Und doch wird es auf der andern Seite kaum möglich sein, eine Verbindung von  $Co^3O^5$  mit Alkalien in nicht wechselnden Mengenverhältnissen herzustellen, weil dieselbe durch Wasser eine fortschreitende Zersetzung erleidet ». Malgrado ciò il Mayer non ha però esitato ad analizzare prodotti nei quali il contenuto di alcali era casualmente più o meno elevato a seconda dei diversi lavaggi.

Dall'insieme di queste osservazioni appare troppo evidente come si tratti nel caso in questione di un fenomeno di idrolisi a cui va incontro il composto cobalti-potassico. Trovansi allora giustificati, in base alla diversa intensità e durata dei lavaggi, i due tipi di formole:



(per la prima delle quali si ha un rapporto 9Co:2K, per la seconda 6Co:2K), ed il processo idrolitico risulta ognor più manifesto osservando le percentuali di K<sup>2</sup>O e di H<sup>2</sup>O, trovate nelle analisi dai tre AA. citati, dalle quali emerge che quanto più sono elevate quelle della potassa tanto minori sono quelle dell'acqua e viceversa.

Appare altresì più che probabile come insieme alla perdita di potassa si sia verificato durante gli stessi lavaggi anche una perdita di ossigeno (come infatti in taluni casi è stato osservato dal Mayer), data la stabilità limitata dell'ossido cobaltico posto in libertà dal processo idrolitico. In conseguenza di che sorge logicamente il dubbio che il grado di ossidazione Co<sup>3</sup>O<sup>5</sup>, concordemente ammesso dagli AA. menzionati, ed intorno al quale oscillano un po' troppo i risultati analitici ottenuti da questi, non sia quello in realtà posseduto dal composto, quale si origina in seno alla potassa fusa. Una grande conferma trova inverò quest'ultimo dubbio qualora si esaminino i seguenti rapporti *massimi*  $\frac{\text{Co}}{\text{O}}$  (ponendo Co = 10) trovati in alcuni dei prodotti analizzati dagli AA. suddetti:

	Schwarzen.	Pebal	Mayer	Calcol. per Co <sup>3</sup> O <sup>5</sup>
$\frac{\text{Co}}{\text{O}}$	$\frac{10}{17.00}$	$\frac{10}{16.87}$	$\frac{10}{16.64}$	$\frac{10}{16.66}$

rapporti che parlano evidentemente in favore di un grado di ossidazione iniziale superiore al Co<sup>3</sup>O<sup>5</sup>, non essendo in alcun modo spiegabile un contenuto di ossigeno *superiore* al calcolato in prodotti simili sottoposti a lunghi ed intensi lavaggi. Vedasi infatti come lo Schwarzenberg ed il Pebal che eseguirono i lavaggi soltanto con acqua a temperatura ordinaria, ebbero nei loro prodotti una perdita minore di ossigeno (la media dei rapporti  $\frac{\text{Co}}{\text{O}}$  è per *tutti* i prodotti analizzati da Schwarzenberg eguale a  $\frac{10}{16.95}$ , superiore cioè al rapporto Co<sup>3</sup>O<sup>5</sup>), mentre il Mayer ebbe nei suoi prodotti una perdita di ossigeno maggiore, poichè il composto in cui egli ha trovato il massimo contenuto di ossigeno ( $\frac{10}{16.64}$ ) era stato lavato *per ebollizione prolungata in seno all'acqua*.

Oltremodo dannosa, per quello che si è detto, appare adunque l'influenza dei lavaggi acquosi sopra il composto cobaltico di cui ci occupiamo e tale da doversi con ogni cura evitare da chi avesse voluto come noi intraprendere delle nuove ricerche in proposito.

Ricorderemo infine come anche in un altro difetto, parimenti grave, sieno incorsi i chimici menzionati per ciò che riguarda l'essiccamento delle lamine cristalline, dopo effettuati i lavaggi, essiccamento da essi compiuto per

riscaldamento *all'aria*, alla temperatura di 100° o 130°. Per la qual cosa, trattandosi di un composto a base alcalina e di un acido debolissimo, è inutile soffermarsi sull'azione esercitata in tal modo dall'anidride carbonica atmosferica.

Noi abbiamo eseguito numerosi tentativi nell'intento di evitare tutti questi inconvenienti e nella speranza di poter isolare il vero composto originario, quale si forma in seno alla potassa fusa, in uno stato tale di purezza da poterlo sottoporre all'analisi. Crediamo pertanto di avere ben raggiunto il nostro scopo operando nel modo che ora verremo dettagliatamente indicando.

In un crogiuolo di nichel di media grandezza (diametro superiore 4-5 cm) si pone dell'idrato potassico, puro, in piccoli pezzi, ed alternativamente a strati una certa quantità di carbonato cobaltoso, o di qualunque ossido cobaltoso o cobaltico, in modo che il primo sia in forte eccesso (circa 10 volte il peso del composto cobaltoso) ed il crogiuolo risulti quasi completamente pieno. Si pone quindi il crogiuolo sulla fiamma diretta di un buon becco Bunsen, riscaldando dapprincipio cautamente finchè tutto l'alcali è entrato in fusione tranquilla. È preferibile mantenere scoperto il crogiuolo per tutta la durata della fusione, può però applicarvisi il coperchio qualora l'alcali fuso risalisse troppo lungo i bordi del crogiuolo, sollevandolo spesso e per qualche minuto in modo che la massa in fusione trovisi frequentemente a contatto con l'aria libera. L'alcali appena fuso assume subito una colorazione nera, dovuta alla perossidazione del composto cobaltoso, e dopo breve tempo vedonsi già nuotare alla sua superficie dei numerosi cristallini neri, vivamente lucenti. Si sospende il riscaldamento dopo circa tre ore; una maggior durata della fusione, purchè permanga la stessa temperatura, non porta a risultati dissimili. Il crogiuolo si pone a raffreddare completamente nel vuoto secco e si immerge quindi con tutta la massa interna entro un becher alto e stretto, contenente 200-300 cmc. di soluzione acquosa di idrato potassico al 12%, mantenuta all'esterno molto ben raffreddata con ghiaccio.

Il distacco e la soluzione della massa interna del crogiuolo procede lenta in tali condizioni e va accelerata strofinando con una bacchetta di vetro; tuttavia in fondo al becher vanno subito a deporsi copiosamente delle belle laminette lucenti, di un grigio-acciaio, mentre al disopra, sospeso in gran parte nella soluzione alcalina, rimane del materiale amorfo, grigio-nerastro. Allorchè, dopo aver rinnovato per decantazione la soluzione alcalina fredda, si è provocato il distacco completo della massa interna del crogiuolo, togliendo questo, riesce facile, cambiando frequentemente la soluzione raffreddata della potassa, di asportare con opportune decantazioni tutta la massa amorfa dalle laminette cristalline più pesanti, in modo da ottenere quest'ultime di aspetto ben uniforme e la soluzione sovrastante perfettamente limpida.

Durante tutte queste decantazioni, da eseguirsi più rapidamente che è

possibile e sempre con la soluzione alcalina ben fredda, va naturalmente perduto un po' di prodotto cristallizzato, specialmente quello in laminette piccolissime le quali stentano a deporsi; rimane tuttavia da ogni fusione una notevole quantità di laminette cristalline, ben sviluppate, in mezzo alle quali è molto facile scorgere la presenza di qualsiasi impurezza allo stato amorfo. Filtrando alla pompa esse vengono rapidamente raccolte sopra un filtro di carta, lavate ripetute volte con alcool etilico e poste quindi a seccare, sopra allo stesso filtro disteso, nel vuoto sopra anidride fosforica.

I vari prodotti da noi ottenuti e purificati nel modo ora descritto, osservati con ingrandimento, sono apparsi tutti completamente uniformi nel loro magnifico aspetto di laminette leggere, sottilissime, (talune delle quali a perfetto contorno esagonale), non trasparenti, di una viva lucentezza grigio-acciaio.

Tali laminette cristalline rimangono apparentemente inalterate in seno all'acqua, alla quale però comunicano subito una forte reazione alcalina per l'idrolisi che vi subiscono; si sciolgono nell'acido cloridrico concentrato e caldo con notevole sviluppo di cloro, dando una soluzione di cloruro di cobalto e di cloruro di potassio. Non contengono quantità apprezzabili di nichel (1); scaldate fortemente entro una canna di vetro, in corrente di aria secca, non svolgono che tracce minime di acqua; sono esenti di carbonati. Le determinazioni analitiche quantitative dei tre componenti (cobalto, ossigeno, potassio), eseguite con i metodi recentemente indicati da uno di noi per l'analisi di un nichelito alcalino (2), ed effettuate sui prodotti seguenti, provenienti da diverse preparazioni, fornirono i risultati qui sotto esposti:

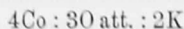
	Trovato				Calcol. per $\text{Co}^4\text{O}^8\text{K}^2$
	I	II	III	IV	
Co	53.41	52.85	52.97	—	53.36
O att	10.47	10.28	10.40	10.33	10.85
K	17.12	17.00	17.27	—	17.70
Co	10	10	10	—	10
O	17.22	17.17	17.23	—	17.50
Co	2	2	2	—	2
K	0.96	0.97	0.98	—	1

(1) Un eroginolo di nichel in cui abbiamo effettuato circa dieci fusioni, nelle condizioni descritte, mantiene la superficie interna ancora del tutto uniforme; soltanto elevando di molto la temperatura, nel qual caso si ha copiosa formazione di perossido alcalino, l'attacco del eroginolo si rende abbastanza sensibile. Col metodo di Liebig, opportunamente modificato, e basato sulla diversa stabilità dei cianuri complessi di Ni e di Co, si constatò la presenza di quantità minime di nichel solo partendo da forti quantità del composto cobaltico.

(2) Bellucci e Rubegni, questi Rendic., vol. XV, serie 5<sup>a</sup>, pag. 778.



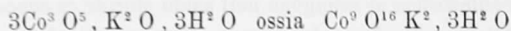
Da questi risultati, come vedesi, si deducono i rapporti atomici:



e le percentuali trovate concordano con la formola  $\text{Co}^4 \text{O}^8 \text{K}^2$  che deriva da tali rapporti e che spetta quindi al composto analizzato.

La grande concordanza nei rapporti  $\frac{\text{Co}}{\text{K}}$  da noi sempre riscontrata in ogni prodotto analizzato, come del resto l'assenza dell'acqua, sta non solo ad indicare che nelle nostre condizioni di fusione formasi costantemente lo stesso prodotto, ma anche nel modo più evidente che l'isolamento di questo, come è stato da noi effettuato, non ha portato ad alcuna azione idrolitica apprezzabile.

Alla formola:



da Schwarzenberg e Mayer assegnata al composto in questione, noi sostituiamo perciò la formola  $\text{Co}^4 \text{O}^8 \text{K}^2$ , nè crediamo, per tutto il complesso dei fatti, che il composto cobaltico ottenuto dagli AA. su menzionati sia stato originariamente diverso dal nostro, come del resto potrebbe spiegarsi con una diversa temperatura alla quale fossero state spinte le singole fusioni. È in verità ben grande l'influenza di una temperatura più o meno elevata, allorchè si eseguono simili fusioni: con una temperatura troppo elevata si arriva in molti casi a distruggere quei composti perossidati che si sono prodotti a temperature inferiori. I tre AA. ricordati hanno però generalmente spinto il riscaldamento fino alla temperatura a cui la potassa comincia a volatilizzare ed anzi Schwarzenberg raccomanda di non proseguire tanto a lungo la fusione, in modo che trattando poi la massa fusa con acqua si abbia soltanto un piccolo sviluppo di ossigeno, vale a dire che la potassa non si sia che in piccola parte perossidata. Sono queste appunto le condizioni che portano al miglior rendimento in prodotto cristallino, e nelle quali sono state eseguite anche le nostre fusioni, per cui una diversità nella temperatura raggiunta durante la fusione non può spiegare i differenti risultati da noi ottenuti.

La differenza fra l'antica formola  $\text{Co}^9 \text{O}^{16} \text{K}^2, 3\text{H}^2 \text{O}$  e la nostra  $\text{Co}^4 \text{O}^8 \text{K}^2$  (ossia  $\text{Co}^8 \text{O}^{16} \text{K}^4$ ) trae unicamente origine dall'idrolisi che hanno subito i prodotti analizzati per il passato, a differenza di quelli da noi presi in esame. Basta infatti osservare che dal rapporto  $9\text{Co} : 2\text{K}$  della vecchia formola noi siamo passati a quello  $8\text{Co} : 4\text{K}$  e dal grado di ossidazione  $\text{Co}^3 \text{O}^5$  a quello più elevato  $\text{Co}^4 \text{O}^7$ , trovando in quest'ultimo fatto una conferma sperimentale il dubbio da noi sopra avanzato, che cioè durante l'idrolisi il composto originario fosse andato incontro anche ad una perdita di ossigeno.

La nostra formola  $\text{Co}^4 \text{O}^8 \text{K}^2$ , allo stato attuale delle conoscenze sugli ossidi del cobalto, può nel miglior modo essere così interpretata:



corrispondentemente cioè alla costituzione di un cobaltito cobaltoso-potassico, derivante dal biossido  $\text{Co} \text{O}^2$ . È già noto a tal proposito come questo biossido, intorno alla cui esistenza non può oggidì permanere alcun dubbio, sia capace di esplicare in taluni casi, finora molto limitati, la funzione di un debole acido. Si conoscono infatti i cobaltiti di bario e di magnesio preparati a temperature elevate dal Rousseau (1) e dal Dufeu (2) e corrispondenti alle formole



a lato dei quali viene a porsi il nostro cobaltito  $3\text{Co} \text{O}^2, \text{Co} \text{O}, \text{K}^2 \text{O}$ , a base mista cobaltoso-potassica.

Trattasi anche nel nostro caso di un fenomeno di equilibrio tra le varie forme di ossidazione del cobalto, in funzione soprattutto della temperatura, del quale fatto, pur rimanendo sempre nel campo di questo metallo, ci dà un esempio ben netto la stabilità considerevole dell'ossido salino  $\text{Co}^3 \text{O}^4$ , al quale convergono, scaldati all'aria entro limiti molto estesi di temperatura, sia le forme inferiori  $\text{Co} \text{O}$  che quelle superiori  $\text{Co}^2 \text{O}^3$  e  $\text{Co} \text{O}^2$ .

Molto recentemente Hofmann ed Hiendlmaier (3), introducendo dell'ossido  $\text{Co} \text{O}$  entro una massa fusa di perossido di potassio, hanno ottenuto un prodotto cristallizzato in lamine esagonali splendenti, il quale con tutta probabilità doveva essere identico a quello da noi descritto in questa Nota. Senonchè questi AA. hanno subito sottoposto il loro prodotto cristallizzato a lunghi lavaggi con acqua e quindi ad una digestione per parecchie ore con acido solforico al 10 %, ottenendo così un composto completamente esente di alcali, corrispondente alla formola  $2\text{Co} \text{O}^2, \text{Co} \text{O}, 2\text{H}^2 \text{O}$ , la quale, per quanto evidentemente non rappresenti che un prodotto di idrolisi, ci mostra un altro tipo di cobaltito cobaltoso ed un altro esempio di equilibrio fra le forme cobaltiche e le cobaltose.

Il cobaltito  $3\text{Co} \text{O}^2, \text{Co} \text{O}, \text{K}^2 \text{O}$  appena posto in contatto con acqua, anche a temperatura ordinaria, si idrolizza subito, comunicando all'acqua stessa una forte reazione alcalina. Bollendolo lungamente in seno all'acqua, od anche per lunghi lavaggi proseguiti in Soxhlet, esso trattiene sempre delle quantità molto variabili, ma sempre notevoli, di alcali, nel mentre diminuisce il suo contenuto di ossigeno. Troviamo inutile riferire i risultati analitici

(1) Compt. Rend., 109, 64 (1889).

(2) Compt. Rend., 123, 239 (1896).

(3) Berichte, 39, 3184 (1906).

ottenuti nelle lunghe prove da noi eseguite in proposito; ricorderemo solo che siamo riusciti a togliere completamente l'alcali a questo cobaltito, senza che passassero in soluzione tracce di cobalto, mantenendolo per parecchie ore su b. m. bollente con una soluzione di acido nitrico al 2%, agitando e rinnovando spesso quest'ultima. Si ha così un prodotto che ridotto in corrente di idrogeno non presenta reazione alcalina e che seccato in stufa a 100° ci ha dato ripetutamente risultati analitici perfettamente concordanti con la formula  $\text{Co}^4\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  (1).

Si giunge cioè in tal modo ad un idrato di sesquiossido di cobalto, purissimo, cristallizzato, come finora non era stato ottenuto, in magnifiche lamine dello stesso aspetto di quelle del cobaltito da cui derivano, verificandosi un fenomeno del tutto analogo a quello che si presenta nell'idrolisi di alcuni nicheliti (2), ove parimenti si ha una sostituzione di molecole di  $\text{H}^2\text{O}$  a molecole di  $\text{K}^2\text{O}$ .

Per tutto quello che abbiamo sopra esposto concludiamo che alle lamine cristalline splendenti, osservate da Becquerel fin dal 1832, che si formano fondendo a contatto dell'aria un ossido od il carbonato cobaltoso con eccesso di potassa (nelle condizioni sopra citate, le migliori per la produzione del composto), spetta la formula  $\text{Co}^4\text{O}^3\text{K}^2$  la quale può nel miglior modo interpretarsi come quella di un cobaltito cobaltoso  $3\text{CoO}^2, \text{CoO}, \text{K}^2\text{O}$ . Va perciò ritenuta erronea l'antica formula  $3\text{Co}^3\text{O}^5, \text{K}^2\text{O}, 3\text{H}^2\text{O}$ , ammessa finora per tale composto, non rappresentando essa che uno dei tanti prodotti a cui può dare origine il cobaltito  $\text{Co}^4\text{O}^3\text{K}^2$ , durante il suo processo di idrolisi.

*Chimica. — Sui prodotti di addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate.* Nota III di B. CIUSA e C. AGOSTINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Notevole è l'elevato contenuto di due molecole di acqua che mantiene questo idrato cristallizzato, seccato a 100°. Hüttner (Zeitsch. f. Anorg. 27, 101), nei suoi estesi studi sugli ossidi del cobalto, ha invece trovato che seccando su acido solforico un idrato di  $\text{Co}^2\text{O}^3$  amorfo, si arriva al grado inferiore di idratazione  $2\text{Co}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ . Si ha in ciò un bell'esempio della diversa tensione che posseggono le molecole di acqua a seconda che appartengono ad idrati amorfi o ad idrati cristallizzati.

(2) Hofmann e Hiendlmaier (loc. cit.).