

Über Mischsalzkontakte. XX¹⁾

Die Zersetzung von basischen und neutralen Nickel-Magnesium-Mischcarbonaten

VON HANS DREYER

unter experimenteller Mitarbeit von KARIN KORTUS

Mit 12 Abbildungen

Professor Wolfgang Langenbeck zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Von gemeinsam gefällten basischen Ni—Mg-Carbonaten und von aus diesen durch CO₂-Druck-Hitze-Behandlung hergestellten Mischcarbonaten wurden thermogravimetrische Zersetzungskurven in Wasserstoffatmosphäre aufgenommen; außerdem wurden DEBYE-SCHERRER-Diagramme und mikroskopische Untersuchungen der beschriebenen Substanzen durchgeführt. Bei den carbonisierten Substanzen änderten sich bei etwa 50 Mol-% Ni die Röntgenlinien und die Zersetzungskurven, was auf eine Änderung der Zusammensetzung der Mischcarbonate zurückzuführen ist. Unterhalb 50 Mol-% Ni liegen reine, neutrale Mischcarbonate vor, während oberhalb 50 Mol-% Ni die Bildung von Mischkristallen infolge Auftretens basischer Nickelcarbonate noch fraglich ist.

Vor einiger Zeit haben wir über die Darstellung von Mischcarbonaten sowie über die Herstellung hochaktiver Katalysatoren aus Mischcarbonaten berichtet²⁾³⁾⁴⁾. Diese Mischcarbonatkontakte verhalten sich in manchen Eigenschaften anders als die aus Mischformiaten oder Mischoxalaten herstellbaren Kontakte. Das ist einerseits auf die für die Carbonatzersetzung notwendigen höheren Temperaturen zurückzuführen, zum anderen aber sicher auch darauf, daß das Anion hier keine reduzierenden Eigenschaften besitzt. Während man aus Mischformiaten und Mischoxalaten auch im Va-

¹⁾ XIX. Mitt. W. LANGENBECK u. H. DREYER, Z. anorg. allg. Chem. **329**, 179 (1963).

²⁾ H. DREYER u. D. NEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 113 (1959).

³⁾ D. NEHRING u. H. DREYER, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 122 (1959).

⁴⁾ W. LANGENBECK, R. BEMMANN, H. DREYER u. D. NEHRING, DWP 16853 v. 14.4. 1957.

kuum⁵⁾ oder in inerten Gasatmosphären⁶⁾ aktive Katalysatoren herstellen kann, muß die Zersetzung von Mischcarbonaten im Wasserstoffstrom vorgenommen werden.

Um die bei dieser Zersetzung ablaufenden Vorgänge näher kennenzulernen, haben wir die Zersetzungskurven in Wasserstoffatmosphäre thermogravimetrisch aufgenommen und außerdem DEBYE-SCHERRER-Diagramme der basischen bzw. neutralen Mischcarbonate sowie Mikroaufnahmen der Kristalle hergestellt.

1. Die Zersetzung von basischen Ni—Mg-Carbonaten

Die basischen Carbonate wurden in der bereits beschriebenen Weise²⁾ durch Eintropfen der vereinigten Nitratlösungen in überschüssige Sodaauflösung hergestellt. Die Zusammensetzung der Carbonate ist aus Tab. 1 er-

Tabelle 1
Basische Ni—Mg-Carbonate

Nr.	Ni %	Mg %	Ni Mol-%	C _{theor.} %	C _{exp.} %	ΔC %	H _{exp.} %
1	3,10	22,96	5,3	12,00	10,71	1,29	2,78
2	6,73	22,34	11,1	12,40	9,70	2,70	2,33
3	14,14	17,99	24,5	11,78	9,18	2,60	2,19
4	20,11	15,68	34,7	11,88	7,73	4,15	2,02
5	26,03	12,11	47,1	11,30	6,34	4,96	2,41
6	38,82	6,62	70,7	11,21	5,50	5,71	2,38
7	42,89	5,15	76,5	11,35	4,77	6,58	2,41
8	46,15	3,79	83,8	11,29	4,74	6,55	2,11
9	47,69	2,36	89,3	10,95	5,04	5,91	2,09
10	49,30	0,00	100,0	10,09	4,03	6,06	2,56

Die Werte C_{theor.} wurden für neutrale Carbonate berechnet.

sichtlich. Man erkennt, daß mit zunehmendem Nickelgehalt das Kohlenstoffdefizit immer größer wird, es werden also in steigendem Maße basische Gruppen in die Moleküle eingebaut. Der Wasserstoffgehalt, der sowohl von den basischen Gruppen als auch von gebundenem Kristallwasser herrührt, bleibt annähernd konstant. Es ist anzunehmen, daß der Wasserstoff in den magnesiumreichen Carbonaten größtenteils in Form von Kristallwasser vorliegt, während er in den nickelreichen Carbonaten in Form von OH-Gruppen gebunden ist. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß beim

⁵⁾ V. DANĚŠ u. P. JÍRŮ, Collection Czechoslov. Chem. Commun. **21**, 765 (1956).

⁶⁾ W. LANGENBECK, R. BEMMANN u. D. NEHRING, DWP 15047 vom 8. 5. 1956.

MgCO₃ die kristallwasserhaltigen Minerale

Nesquehonit	MgCO ₃ · 3H ₂ O
Lansfordit	MgCO ₃ · 5H ₂ O
Arlinit	MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 3H ₂ O
und Hydromagnesit	4MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 4H ₂ O

bekannt sind⁷⁾, während beim Nickel als stabile Verbindung nur NiCO₃ · 2Ni(OH)₂ gefunden wurde⁸⁾.

Die Zersetzung wurde in einem Wasserstoffstrom von 10 l/h vorgenommen. Die Probe befand sich auf einer G-1 Fritte, um den ungehinderten Gastransport durch die Probe zu gewährleisten. Die Einwaage wurde zwischen

100 und 300 mg variiert. Da die Zersetzungskurven etwas von der eingewogenen Menge abhängig sind, wurden den Zeichnungen Einwaagen von 200 mg zugrunde gelegt. Die gemessenen Werte wurden zwecks Darstellung in einem einheitlichen Diagramm auf Prozente der Zersetzung umgerechnet.

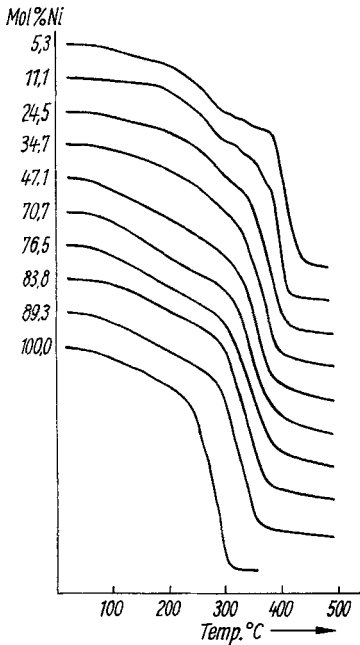


Abb. 1. Thermogravimetrisch gemessene Zersetzungskurven von Ni—Mg-Mischcarbonaten. (H₂-Atmosphäre

$$\frac{dT}{dt} = 4^\circ\text{C}/\text{Min.})$$

In Abb. 1 sind die Zersetzungskurven der basischen Carbonate Nr. 1—10 aufgetragen. Die Zersetzung beginnt bereits unterhalb von 100° mit der Kristallwasserabgabe bzw. der Zersetzung der Hydroxyde. Oberhalb 300° erfolgt dann die Abgabe von CO₂, bei reinem basischen Ni-Carbonat beginnt die CO₂-Abgabe bereits bei 240 °C. Das langsame Abklingen der Kurven besonders im Bereich der mittleren Molprozentanteile ist auf eine Reduktion von zwischenzeitlich gebildetem NiO zurückzuführen. Nach einer Angabe von J. FRANÇOIS⁹⁾ wird bei der Zersetzung von basischem Ni-Carbonat der Zusammensetzung NiO · 0,45CO₂ · 1,69H₂O der Hauptteil des Wassers erst oberhalb

250 °C abgegeben, was mit dem hier gefundenen Kurvenverlauf nicht übereinstimmt. Es ist dabei aber zu bedenken, daß der Zersetzungsmecha-

7) M. FENOGLIO, *Atti Acad. Incei* **24**, 219 (1936).

8) J. FRANÇOIS-ROSETTI u. B. IMELIK, *J. Chim. phys.* **51**, 451 (1954).

9) J. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Paris* **230**, 2183 (1950).

nismus in H₂-Atmosphäre sicherlich anders ist als in Luft. Die meisten Kurven zeigen einen fließenden Verlauf, nur bei den magnesiumreichen Carbonaten sind mehrere Zersetzungsstufen erkennbar.

In Abb. 2 ist die Temperatur, bei der eine insgesamt 50proz. Zersetzung erfolgt ist, gegen den Nickelgehalt der basischen Carbonate aufgetragen. Man erkennt eine gleichmäßige Funktion, die besonders im Gebiet des Molenbruches 0,5 stetig verläuft.

2. Die Zersetzung von Ni—Mg-Mischcarbonaten

Die neutralen Ni—Mg-Mischcarbonate wurden aus den entsprechenden basischen Carbonaten durch CO₂-Druck-Hitze-Behandlung gewonnen. Dabei wurde die Suspension der basischen Carbonate ohne weitere Reinigung direkt in einen Autoklaven eingebracht, wo während 14 Stunden bei einem Druck von 80—100 atm und einer Temperatur von 150 °C die Carbonisierung erfolgte. Die hier angegebenen Werte hatten sich in früheren Untersuchungen²⁾ als die günstigsten erwiesen. Die Analysenwerte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die magnesiumreichen Mischcarbonate können als neutrale Carbonate angesehen werden, die theoretisch und experimentell ermittelten Kohlenstoffwerte stimmen hier nahezu überein. Der Wasserstoffgehalt liegt

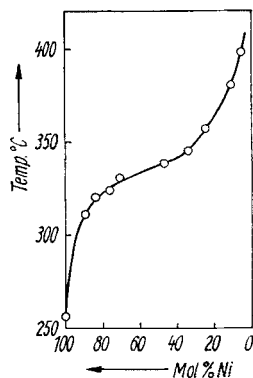


Abb. 2. Halbwertstemperaturen (50proz. Zerfall) von basischen Ni—Mg-Carbonaten

Tabelle 2
Ni—Mg-Mischcarbonate

Nr.	Ni %	Mg %	Ni Mol-%	C _{theor.} %	C _{exp.} %	ΔC %	H _{exp.} %
11	3,42	26,16	5,1	13,62	13,78	—0,16	0,22
12	7,22	25,07	10,7	13,85	13,33	0,52	0,23
13	12,78	21,89	19,5	13,45	12,50	0,95	0,00
14	18,88	18,19	30,1	12,85	12,90	—0,05	0,33
15	24,19	15,14	39,8	12,43	12,63	—0,20	0,28
16	27,24	12,90	46,7	11,98	11,72	0,26	0,77
17	25,50	10,70	49,8	10,49	8,52	1,97	1,52
18	35,41	8,20	64,3	11,30	9,38	1,92	1,09
19	38,39	6,50	71,0	11,09	9,31	1,78	0,99
20	43,87	3,78	82,8	10,87	8,07	2,80	1,29
21	45,65	2,48	88,5	10,58	8,43	2,15	1,23
22	47,06	0,00	100,0	9,64	7,87	1,77	1,74

Die Werte C_{theor.} wurden für neutrale Carbonate berechnet.

bei etwa 0,2% und dürfte als nicht restlos entferntes physikalisch adsorbiertes Wasser aufzufassen sein. Bei den nickelreicheren Mischkristallen ergibt

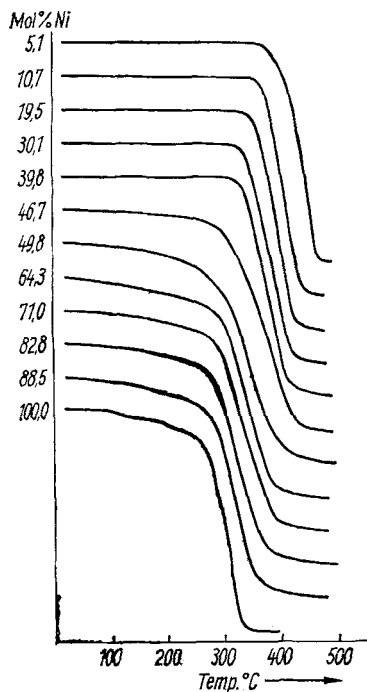


Abb. 3. Thermogravimetrisch gemessene Zersetzungskurven von basischen Ni-Mg-Carbonaten (H_2 -Atmosphäre, $\frac{dT}{dt} = 4^\circ C/Min.$)

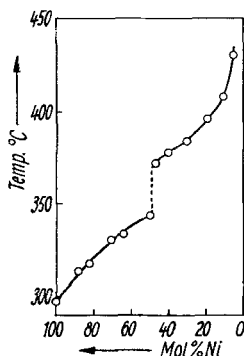


Abb. 4. Halbwerttemperaturen von Ni-Mg-Mischcarbonaten

sich dagegen ein anderes Bild. Hier tritt wieder ein deutliches Kohlenstoffdefizit auf, verbunden mit einem Anstieg des Wasserstoffgehaltes. Es ist hier also nicht gelungen, ein reines, neutrales Mischcarbonat herzustellen, der Wasserstoffgehalt dürfte größtenteils basischen Gruppen zuzuordnen sein.

Aus der Literatur geht auch hervor, daß die Herstellung eines reinen, neutralen Ni-Carbonats schwierig ist. So fanden FERRARI und COLLA¹⁹⁾, daß durch mehrtägige Reaktion zwischen $NaHCO_3$, $NiCl_2$ und festem CO_2 in einer Bombe zwar ein Produkt der richtigen chemischen Zusammensetzung entsteht, dieses Produkt aber keine Röntgenlinien ergibt. Erst bei weiterem Erhitzen in einer Lösung von $NaHCO_3$ entsteht eine gut kristalline Substanz, die aber nicht die Linien ergibt, die man von neutralem $NiCO_3$ erwarten sollte.

In Abb. 3 sind die Zersetzungskurven der Mischcarbonate aufgetragen, wobei die bei den basischen Carbonaten genannten Reaktionsbedingungen auch hier zutreffen. Man erkennt sehr deutlich, daß sich beim Übergang auf nickelreiche Mischcarbonate der Verlauf der Zersetzungskurven grundlegend ändert. Dies ist ohne Zweifel auf die auch hier noch vorliegenden basischen Bestandteile zurückzuführen, deren Zerfall bereits früher beginnt. In Abb. 4 sind auch hier die Punkte einer insgesamt 50proz. Zersetzung gegen die Temperatur aufgetragen. Der Übergang von den neutralen Mischcarbonaten zu den Mischcarbonaten mit basischen Gruppen

¹⁹⁾ A. FERRARI u. C. COLLA, Rend. Acad. Linc. **10**, 594 (1929).

scheint bei etwa 50 Mol-% sehr sprunghaft zu erfolgen; eine genauere Untersuchung dieses Bereiches ist noch beabsichtigt.

3. Röntgenographische Untersuchungen

Von den vorstehend beschriebenen Substanzen wurden mittels einer DEBYE-SCHERRER-Kamera Pulveraufnahmen angefertigt. Zur Anwendung gelangte CuK_α -Strahlung, die Belichtungszeit betrug 6 Stunden bei 26 mA Anodenstrom und 40 kV Spannung.

Die Röntgenogramme der basischen Ni-Mg-Carbonate sind in Abb. 5 wiedergegeben. Es sind hier die nickelreichen Substanzen ziemlich amorph, sie geben nur wenige, sehr verwaschene Röntgen-Linien. Mit dem Übergang zu magnesiumreicheren Proben erfolgt eine Verschärfung und eine Zunahme der Röntgenlinien, die auf eine zunehmend bessere Kristallisation hindeutet.

Die carbonisierten Ni-Mg-Mischcarbonate sind, wie man auf

Abb. 6 erkennt, im gesamten Bereich gut kristallin. Sehr deutlich ist der Übergang von den neutralen Mischcarbonaten zu den nickelreicheren Mischcarbonaten mit basischen Gruppen am Auftreten einer neuen Linie zu erkennen. Auch die den höheren Indices zuzuordnenden Linien erscheinen bei den nickelreicheren Mischcarbonaten in verstärkter Intensität.

4. Mikroskopische Untersuchungen

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse lassen die Frage auftauchen, ob es sich bei den durch CO_2 -Druck-Hitze-Behandlung hergestellten Mischcar-

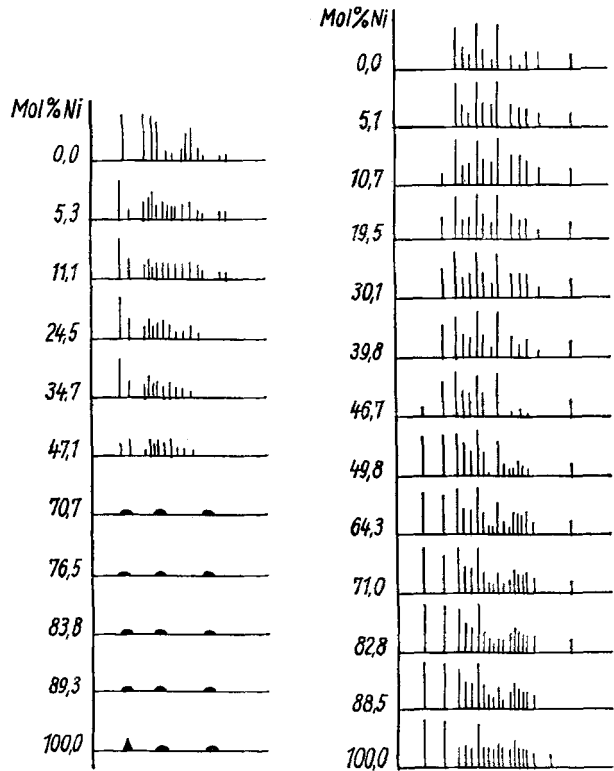


Abb. 5. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von basischen Ni-Mg-Carbonaten

Abb. 6. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von Ni-Mg-Mischcarbonaten

bonaten auch tatsächlich um Mischkristalle handelt. Bei den reinen, neutralen Carbonaten muß diese Frage bejaht werden, denn beide Substanzen sind

auf jeden Fall isotyp. Sie kristallisieren di-trigonal-skalen-oedrisch im NaNO_3 -Gitter. Die Gitterparameter sind aus Tab. 3 zu ersehen. Es ist danach mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die neutralen Carbonate isomorph sind.

Tabelle 3

	NiCO_3 ¹¹⁾ grün	NiCO_3 ¹¹⁾ gelb	MgCO_3 ¹²⁾
a_0	5,57 Å	5,60 Å	5,61 Å
Rhomboeder- winkel	48° 43'	48° 31'	48° 12'

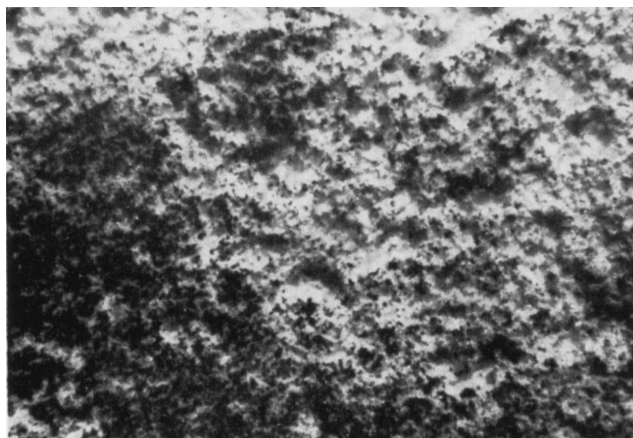


Abb. 7. Mikroaufnahme Ni—Mg-Mischcarbonat 39,8 Mol-% Ni

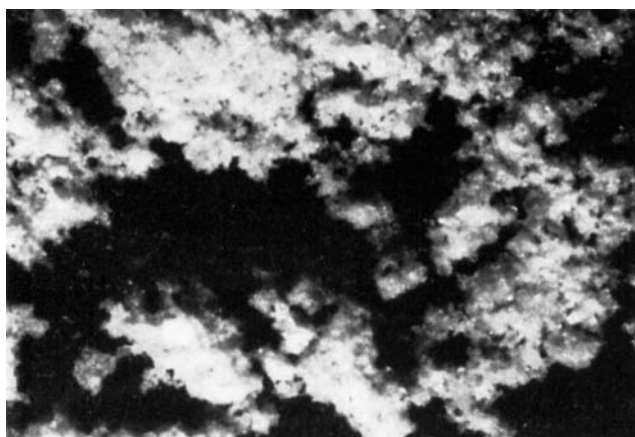


Abb. 8. Mikroaufnahme Ni—Mg-Mischcarbonat 64,3 Mol-% Ni

¹¹⁾ R. DE SAINT-LOÉN LANGLÈS, Ann. Chim. 7, 568 (1952).

¹²⁾ K. SCHOKLITSCH, Z. Krist. 90 A, 433 (1935).

Die mikroskopische Betrachtung bestätigt diese Erwartungen. Alle magnesiumreichen Mischcarbonate sind sehr feinkristallin und erscheinen absolut homogen (s. Abb. 7). Das Nickelcarbonat liegt in der gelben Modifikation vor. Beim Übergang zu nickelreichen Mischcarbonaten ändert sich der opti-



Abb. 9. Mikroaufnahme Ni-Mg-Mischcarbonat 100,0 Mol-% Ni



Abb. 10. Mikroaufnahme bas. Ni-Mg-Carbonat 47,1 Mol-% Ni

sche Eindruck jedoch erheblich. Das hier vorhandene mehr oder weniger basische Nickelcarbonat sieht grün aus. Zunächst erscheint die Probe inhomogen, bei flüchtiger Betrachtung würde man die Mischkristallbildung verneinen (Abb. 8). Ein Vergleich mit dem entsprechend hergestellten Nickelcarbonat (Abb. 9) zeigt aber, daß der inhomogene Eindruck nicht auf die

Magnesiumbestandteile in den Mischcarbonaten zurückzuführen ist. Es ist vielmehr die stark unterschiedliche Kristallgröße, die die großen Kristalle dunkler erscheinen läßt als die kleineren Kristalle. Es ist zu erwarten, daß sich die basischen Gruppen nicht nachteilig auf die gemeinsame Kristallisa-

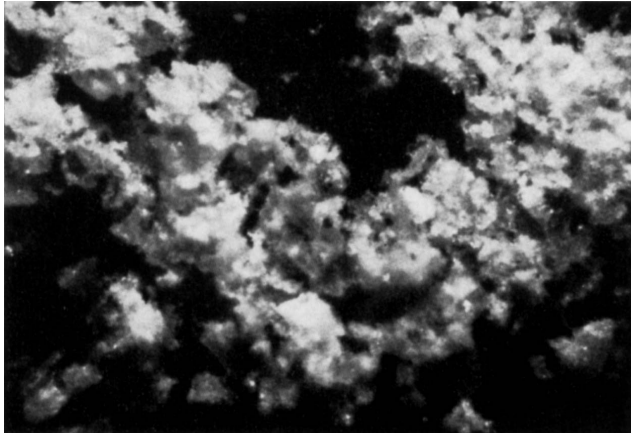


Abb. 11. Mikroaufnahme bas. Ni—Mg-Carbonat 70,7 Mol-% Ni

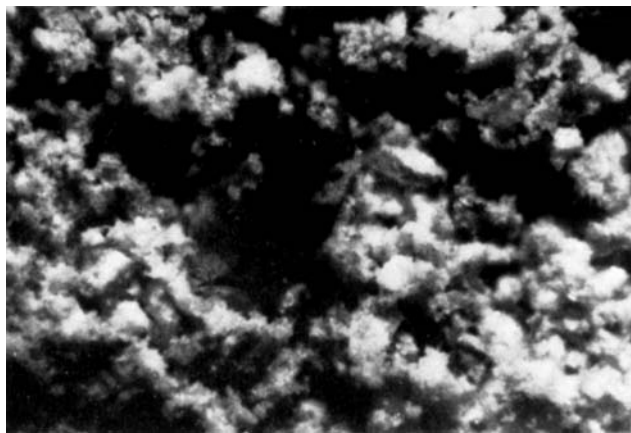


Abb. 12. Mikroaufnahme bas. Ni—Mg-Carbonat 100,0 Mol-% Ni

tion auswirken, die Bildung von Mischkristallen kann in diesem Gebiet aber nicht mit Sicherheit behauptet werden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den basischen Carbonaten (Abb. 10 bis Abb. 12). Auch hier findet man beim Übergang von nickelarmen zu nickelreichen Carbonaten eine deutliche Kristallvergrößerung, die in auffäl-

ligem Gegensatz zum Verschwinden bzw. zur Verbreiterung der Röntgenlinien in diesem Gebiet steht. Rein äußerlich zeigen die carbonisierten nickelreicheren Mischcarbonate mehr Ähnlichkeit mit den entsprechenden basischen Carbonaten als mit den magnesiumreichen Mischcarbonaten.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es mittels CO_2 -Druck-Hitze-Behandlung (80 atm, 150°C) nur im Bereich von 0 bis etwa 50 Mol-% Ni gelingt, reine, neutrale Mischcarbonate herzustellen. Bei nickelreicheren Carbonaten treten in gewissem Maße auch basische Nickelcarbonate auf, was sich in einer Linienänderung der DEBYE-SCHERRER-Diagramme und in einer anderen Zersetzungskurve deutlich bemerkbar macht. Es ist vorgesehen, sowohl das Gebiet um 50 Mol-% unter den obigen Reaktionsbedingungen noch eingehender zu untersuchen als auch durch Änderung der Carbonisierungsbedingungen den Versuch zu unternehmen, im gesamten Bereich feinkörnige, homogene und neutrale Mischcarbonate zu erhalten.

Frau Professor Dr. SCHAAKE vom Mineralogischen Institut der Universität Rostock sind wir zu großem Dank für die wertvolle Unterstützung bei der Diskussion kristallographischer Fragen verpflichtet.

Rostock, Institut für organische Katalyseforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1963.