

THERMISCHE ANALYSE EINES CHLORIDHALTIGEN BASISCHEN COBALTCARBONATES

M. Lorenz und G. Kempe

TECHNISCHE HOCHSCHULE "CARL SCHORLEMMER" LEUNA-MERSEBURG,
SEKTION CHEMIE, 4200 MERSEBURG, DDR

(Eingegangen am 7. Februar, 1984)

The thermal decomposition of a chloride and water-containing basic cobalt carbonate was studied. As a first step, crystal water is lost without change of structure. The following decomposition steps overlap and proceed in different ways, depending on the atmosphere over the sample: under nitrogen, chloride volatilizes as HCl and CoCl₂; in air, oxidation occurs. CoO and Co₃O₄, respectively, are the final solid products at 700–800°.

In der Literatur wird über verschiedene basische Cobaltcarbonate berichtet, die durch die allgemeine Formel $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 1.25, 1.5, 2; y = 0, 0.25, 0.5, 1.25, 1.5$) beschrieben werden können [1–7]. Röntgendaten dieser Verbindungen sind in der ASTM-Kartei nicht erfaßt, jedoch werden in zwei Publikationen von Feitknecht et al. [8, 9]. Strichdiagramme von zwei verschiedenen basischen Cobaltcarbonaten mitgeteilt, deren Zusammensetzung aber nicht angegeben wird. Aus dem Context kann geschlußfolgert werden, daß es sich in dem einen Fall [9] um ein wasserfreies oder wasserhaltiges $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ handelt.

Die thermische Zersetzung eines $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ wurde von Avramov und Betshev [10] untersucht.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Hydrolyse von Eisen(III)-Salzen mittels Harnstoff in Gegenwart von Fremdmetallionen sind wir auf ein kristallines basisches Cobaltcarbonat mit relativ hohem Chloridgehalt gestoßen, das wegen seiner exzellenten Nadelform für die Entwicklung magnetischer Pigmente auf Cobaltbasis interessant sein könnte. Über die Ergebnisse der thermischen Zersetzung dieser Verbindung, die mit denen einer deutlich weniger gut kristallisierten Substanz geringeren Chloridgehaltes verglichen werden, soll nachfolgend berichtet werden.

Experimentelles

Das basische Cobaltcarbonat A wurde durch homogene Fällung mittels Harnstoffhydrolyse aus 0.3 molarer Cobalt(II)-chloridlösung bei 90° hergestellt. Die Vergleichssubstanz B erhielten wir nach langsamer Fällung einer gleichkonzentrierten Lösung mit Sodalösung und fünfständigem Altern bei 80°. Beide Verbindungen wurden je

fünfmal mit destilliertem Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Die Analysen wurden nach Standardverfahren durchgeführt: Cobalt wurde komplexometrisch gegen Xylenorange titriert. Der Chloridgehalt wurde potentiometrisch mit Hilfe einer chlorid-ionensensitiven Elektrode ermittelt. Carbonat wurde nach Austreiben als CO_2 und Bindung an Natronasbest gravimetrisch bestimmt. Die TEM-Aufnahmen erfolgten mit einem Elektronenmikroskop EF 2 des VEB Carl Zeiss Jena. Die Röntgenbeugungsaufnahmen wurden mit dem HZG 3 des VEB Freiburger Präzisionsmechanik angefertigt. Die thermischen Analysen wurden mit einem Derivatographen der Firma MOM Budapest durchgeführt, wobei etwa 400 mg Substanz in die Keramiktiegel eingewogen wurden. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K min^{-1} .

Ergebnisse und Diskussion

Die analytische Zusammensetzung der Proben ist in Tab. 1 angegeben. Abb. 1 zeigt die TEM-Aufnahme der Substanz A. Die Einheitlichkeit der Teilchen läßt den Schluß zu, daß nur eine einzige Verbindung vorliegt.

Tabelle 1 Analytische Ergebnisse

Substanz	Gehalt in % an			Errechnete Zusammensetzung
	Co^{2+}	CO_3^{2-}	Cl^-	
A	43.0	15.3	5.2	$\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}(\text{OH})_{1.10}(\text{H}_2\text{O})_{1.74}$
B	45.1	29.3	0.9	$\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.64}\text{Cl}_{0.03}(\text{OH})_{0.69}(\text{H}_2\text{O})_{1.14}$

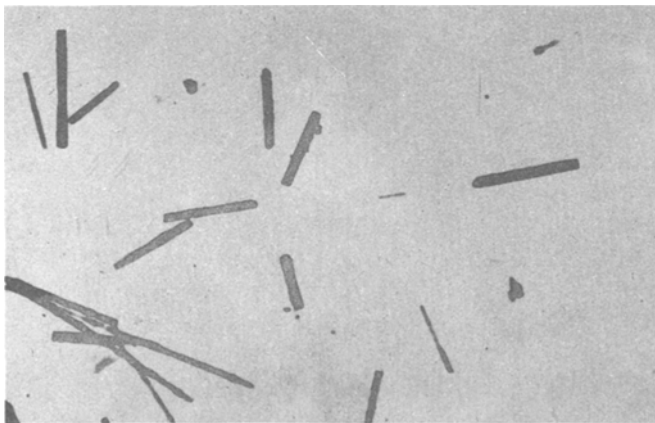


Abb. 1 TEM-Aufnahme der Substanz A. Vergrößerung: $1:15000 \times 2$

Tabelle 2 *d*-Werte in pm für die Präparate *A* und *B* sowie für ein basisches Cobaltcarbonat nach [9], Intensitäten in Klammern

<i>A</i>	<i>B</i>	bas. Co-Carbonat [9]
871 (5)	871 (5)	999 (5)
508 (8)	505 (10)	507 (10)
336 (5)	335 (6)	336 (5)
309 (2)	309 (3)	
294.4 (2)	291.2 (3)	298 (5)
266.8 (7)	264.9 (10)	273 (10)
255.6 (5)	253.8 (7)	
246.4 (5)	246.4 (7)	252 (5)
230.0 (10)	228.1 (10)	230 (10)
198.2 (2)		
193.9 (4)	193.5 (4)	196 (7)
		184 (2)
171.1 (2)	170.3 (2)	171 (3)
165.2 (2)	164.6 (2)	167 (3)
156.1 (2)	155.5 (3)	157 (5)
150.1 (3)	149.8 (3)	151 (3)
148.6 (2)		
142.7 (1)		143 (1)

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, stimmen die Netzebenenabstände der beiden Proben *A* und *B* sowohl untereinander als auch mit denen eines basischen Cobaltcarbonates von Feitknecht und Fischer [9] relativ gut überein, wobei zu beachten ist, daß letztere aus dem Strichdiagramm ermittelt werden mußten und demzufolge fehlerbehaftet sind. Erwartungsgemäß weist die Substanz *A* gegenüber Substanz *B* etwas größere *d*-Werte auf, da etwa die Hälfte der Carbonationen von *B* in der Verbindung *A* durch jeweils zwei Chlorid- bzw. Hydroxidionen ersetzt ist.

Auf Grund der Präparationsbedingungen wäre auch die Bildung von $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ möglich [8]. Die Ergebnisse der quantitativ analytischen und röntgenographischen Untersuchungen schließen dies jedoch aus.

Wie Verbindung *B* zeigt, ist das Vorhandensein von Chloridionen für die Bildung der Struktur nicht unbedingt erforderlich. Es erschien jedoch interessant, den Einfluß der höheren Kristallinität und des höheren Chloridgehaltes der Substanz *A* auf die thermische Zersetzung zu untersuchen.

Substanz *B* reagiert thermisch unter Luft völlig analog zu dem von Avramov und Betschev beschriebenen basischen Carbonat [10]. Bei etwa 240° tritt ein schwacher endothermer Effekt auf, welcher mit einer sprunghaften Zersetzung der Ausgangsverbindung und der Bildung von Co_3O_4 korreliert. Der Verlust des Kristallwassers unterhalb 210° und die Abgabe der restlichen Fremddanteile aus dem Co_3O_4 -Gitter im Bereich von 240 bis 600° erfolgen ohne DTA-Effekte.

Die Substanz *A* verhält sich bei der thermischen Zersetzung dagegen grundlegend anders. Abb. 2 und 3 zeigen die DTA- und TG-Kurven für diese Verbindung unter

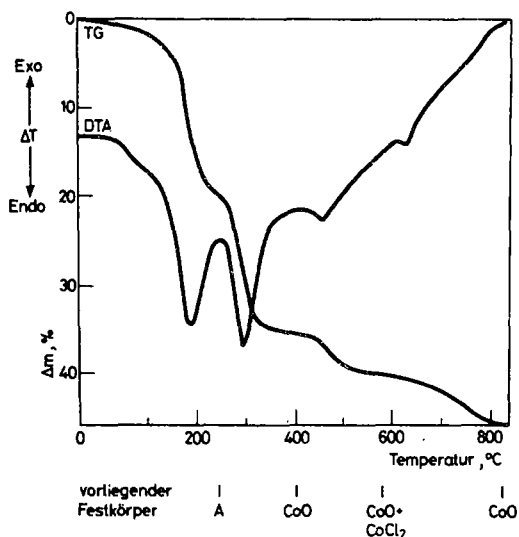


Abb. 2 DTA- und TG-Kurven für Substanz A unter Stickstoff (25 l h^{-1}); Keramiktiegel, Aufheizgeschwindigkeit 10 K min^{-1} , Einwaage etwa 400 mg

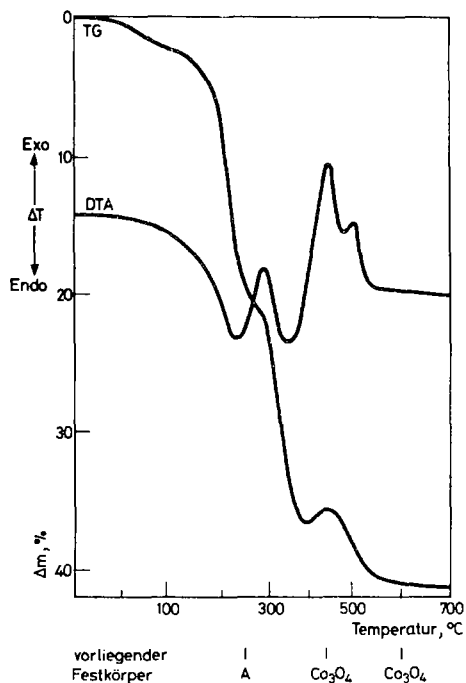


Abb. 3 DTA- und TG-Kurven für Substanz A unter Luft (25 l h^{-1}); Keramiktiegel, Aufheizgeschwindigkeit 10 K min^{-1} , Einwaage etwa 400 mg

Stickstoff bzw. Luft (Strömungsgeschwindigkeit jeweils 25 l h^{-1}). Sie enthalten auch Angaben zu den bei bestimmten Temperaturen vorliegenden Festkörpern. In Tab. 3 sind die Temperaturen für die DTA-Minima bzw. -Maxima aufgeführt wie auch die dem jeweiligen Effekt zuzuordnenden Masseverluste. Es sei darauf hingewiesen, daß der unter Stickstoff bei 650° auftretende endotherme Effekt nicht mit der vierten Stufe des Masseverlustes zusammenfällt (Abb. 2), und daß die erste TG-Stufe unter Luft auch den Masseverlust von 3.2% einschließt, der vor dem ersten endothermen Effekt auftritt (Abb. 3).

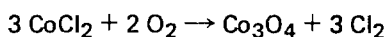
Aus Tab. 3 geht hervor, daß die ersten beiden Zersetzungsschritte unter Stickstoff und Luft in gleicher Weise verlaufen. Oberhalb 400° existieren jedoch beträchtliche Unterschiede. Der Luftsauerstoff bewirkt das Auftreten eines exothermen Effektes mit einer Massezunahme. Der dritte Schritt unter Stickstoff und der vierte unter Luft beruhen offensichtlich auf ähnlichen Prozessen, wobei bei letzterem eine Oxydation zu einem exothermen DTA-Effekt führt. Der vierte Schritt unter Stickstoff hat keine Entsprechung unter aeroben Zersetzungsbedingungen. (Es sei vermerkt, daß bei der Verwendung von reinem Sauerstoff der zweite und dritte Schritt in der TG-Kurve nicht getrennt sind.) Unter Luft treten die DTA-Effekte vergleichbarer Schritte stets bei höheren Temperaturen auf.

Tabelle 3

	DTA-Effekt, °C	Masseverlust, %
Stickstoff	205 +	- 20.9
	310 +	- 15.2
	475 +	- 4.5
	650 +	-
	-	- 5.6
Luft	230 +	- 21.5
	345 +	- 15.5
	450 -	+ 1.2
	500 -	- 6.4

Obwohl die erste Zersetzungsstufe etwa die Hälfte des Gesamtmasseverlustes umfaßt und die Farbe der Substanz sich von rosa nach blaugrau verändert, bleibt die Struktur des basischen Carbonates gemäß röntgenographischen Meßergebnissen völlig erhalten. Erst in der zweiten Stufe erfolgt die Bildung von Cobalt(II)-oxid, das unter Luft zu Cobalt(II, III)-oxid oxydiert wird (3. Schritt). Unter Stickstoff muß die nachfolgende Reaktion mit dem Chloridanteil der Probe zusammenhängen, denn bei 570° läßt sich das Auftreten von Cobalt(II)-chlorid röntgenographisch nachweisen. Für eine solche Interpretation spricht auch der exotherme DTA-Peak unter Luft bei 500° .

Trotz einer positiven freien Standardreaktionsenthalpie von 24.3 kJ mol^{-1} erscheint die Reaktion



unter den Bedingungen eines gestörten Gitters durchaus möglich. Sie ist exotherm ($\Delta H^0 = -2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) [11]. Der unter Stickstoff noch nachfolgende Masseverlust entspricht der Sublimation von Cobalt(II)-chlorid.

Der ohne deutliche Masseänderung bei 650° in Stickstoffatmosphäre auftretende endotherme DTA-Effekt ist am wahrscheinlichsten als ein Phasenübergang zu interpretieren. Wir ordnen ihn einem partiellen Schmelzen im System $\text{CoO}-\text{CoCl}_2$ zu.

Auf der Grundlage dieser qualitativen Interpretation sind in Tab. 4 errechnete Masseänderungen für verschiedene mögliche Reaktionsschritte aufgeführt. Rk. (9) beruht auf Angaben von Lumme und Junkkarinen, die bis 900° bei dieser Reaktion einen Masseverlust von 87.6% feststellten [12]. Aus diesen Werten sind in Tab. 5 die Gesamtmasseänderungen zusammengestellt.

Tabelle 4 Theoretische Masseänderungen

Reaktion	$\Delta m, \%$
1. $\text{A} \rightarrow \text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}(\text{OH})_{1.10} + 1.74 \text{H}_2\text{O}$	- 22.87
2. $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}(\text{OH})_{1.10} \rightarrow \text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}\text{O}_{0.55} + 0.55 \text{H}_2\text{O}$	- 7.23
3. $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.30}(\text{OH})_{1.10} \rightarrow \text{CoO} + 0.35 \text{CO}_2 + 0.20 \text{HCl} + 0.45 \text{H}_2\text{O}$	- 22.47
4. $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}\text{O}_{0.55} \rightarrow \text{CoO}_{0.90}\text{Cl}_{0.20} + 0.35 \text{CO}_2$	- 11.23
5. $\text{CoO}_{0.90}\text{Cl}_{0.20} \rightarrow 0.90 \text{CoO} + 0.10 \text{CoCl}_2$	-
6. $0.90 \text{CoO} + 0.15 \text{O}_2 \rightarrow 0.30 \text{Co}_3\text{O}_4$	+ 3.50
7. $0.10 \text{CoCl}_2 + 0.20/3 \text{O}_2 \rightarrow 0.10/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.10 \text{Cl}_2$	- 3.62
8. $0.10 \text{CoCl}_2 \rightarrow 0.10 \text{CoCl}_2(\text{g})$	- 9.47
9. Reaktion 8 zu 87.6 % [12]	- 8.30

Tabelle 5 Interpretation der Gesamtmasseänderungen

Atmosphäre	Reaktionen	$\Delta m, \%$	
		errechnet	beobachtet
Stickstoff	1, 2, 4, 5, 9	49.53	
	1, 3	45.34	
	1, 80% (3), 20% (2, 4, 5, 9)	46.18	46.2
Luft	1, 2, 4, 5, 6, 7	41.45	42.2

Bei der aeroben thermischen Zersetzung resultiert eine relativ gute Übereinstimmung zwischen dem errechneten mit dem experimentellen Wert. In Stickstoffatmosphäre gilt als sicher, daß das Chlorid sowohl als HCl , wie auch als CoCl_2 entweicht. Dabei wird der Anteil des CoCl_2 durch die Berechnung zwangsläufig unterbewertet, da das gasförmige CoCl_2 partiell in kälteren Bereichen des TG-Systems (Thermoelementschutzrohr) kondensieren kann und damit nicht vollständig in den Gesamtmasse-

verlust eingeht. Der erste Reaktionsschritt entspricht unabhängig vom Medium im wesentlichen der Abgabe des Kristallwassers. Die gegenüber den Berechnungen etwas geringeren Verluste weisen auf eine gewisse Überlagerung mit dem zweiten Schritt hin. Dies ergibt sich auch aus den TG-Kurven der Abb. 2 und 3. Ein Vergleich der praktischen und theoretischen Masseänderungen unter Luft zeigt, daß nach der Entfernung des Kristallwassers alle weiteren Reaktionen zum Teil nebeneinander ablaufen, wobei in unterschiedlichen Temperaturbereichen verschiedene Reaktionen dominieren. Eine gemeinsame Betrachtung der DTA- und TG-Kurven läßt zunächst die endotherme Abspaltung von H_2O und CO_2 erkennen. Gegen Ende dieses Prozesses gewinnt die Oxydation zu Co_3O_4 an Bedeutung, woran sich die weitere Zersetzung und die Oxydation des Chlorids anschließen. Der relative geringe Masseanstieg beweist die Bildung von Co_3O_4 sowohl in der vorhergehenden als auch in der nachfolgenden Phase der Masseabnahme.

Unter Stickstoff ist die Situation infolge der zwei Möglichkeiten der Chloridabgabe komplizierter. Doch auch hier werden, wie der analoge Masseverlust gegenüber Luft beweist, zunächst im wesentlichen H_2O und CO_2 abgegeben. In der dritten Phase dominiert die HCl -Abspaltung, die unter Luft ihre Entsprechung in der Oxydation des Chlorids hat. Ein anderer Teil des Chlorids bildet parallel dazu CoCl_2 , welches im vierten Schritt sublimiert. Aus der Annahme, daß zunächst nur HCl entweicht und danach nur CoCl_2 , würden sich die Anteile des Chlorids, die als HCl bzw. CoCl_2 in die Gasphase übergehen, zu 84 bzw. 68% errechnen. Dies beweist das Entstehen auch anderer flüchtiger Produkte in wenigstens einem der beiden Zersetzungsschritte und macht es für beide wahrscheinlich. Zum gleichen Schluß führt eine Betrachtung der Massebilanz der ersten beiden Stufen mit der Gesamtverlustbilanz.

Die höhere Kristallinität der Substanz *A* bewirkt im Vergleich zu *B* eine Trennung der Abspaltung von Kristallwasser einerseits sowie Strukturwasser und Kohlendioxid andererseits. Gleichzeitig wird für die Zersetzung ein beträchtlich erhöhter Energieaufwand benötigt, wie die Größe der endothermen Effekte beweist. Das Kristallwasser ist für die Struktur des basischen Carbonates *A* nicht notwendig. Der Farbwechsel von rosa nach blaugrau bei seiner Abgabe kann jedoch als Hinweis auf seine Bindung an die Cobalt(II)-Ionen gedeutet werden.

Im Modus der Chloridabgabe ergeben sich beträchtliche Ähnlichkeiten zur thermischen Zersetzung von $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [13], wenn auch in unserem Falle ein Nachweis von $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ bei der Reaktion unter Luft nicht gelang. Keine Ähnlichkeit tritt dagegen mit dem $\alpha\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ auf [14]. Da das Chlorid auf zwei Wegen abgegeben wird, erscheint es möglich, daß es auch auf zweierlei Weise gebunden wird: einmal in das Gitter des basischen Carbonates eingebaut, zum anderen in röntgenographisch nicht erfaßbaren kleineren Bereichen mit der Struktur des $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Letzteres wäre besonders dann zu erwarten, wenn das basische Carbonat über $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ als Zwischenprodukt gebildet würde. Untersuchungen zu dieser Frage sind geplant.

References

- 1 J. A. Goldsmith und S. D. Ross, Spectrochim. Acta, 22 (1966) 1069.
- 2 N. Yu. Ikornikova, Rost. Kristallov., Akad. Nauk SSSR, Inst. Krist., 3 (1961) 421; zit. nach C. A. 56, 5463 h.
- 3 A. Krause und F. Domka, Z. Anorg. Allg. Chem., 315 (1962) 110.
- 4 D. S. Bharadwaj und A. R. Vasudera Murthy, J. Indian Inst. Sci., 44 (1962) 68.
- 5 P. Chini, Chim. Ind. (Milano), 42 (1960) 137.
- 6 E. Görlich, Z. Görlich und A. Szwaia, Bull. acad. polon. sci., Ser. sci. chim., geol. et geograph., 8 (1960) 75; zit. nach. C. A. 55, 3154 a.
- 7 V. P. Talusko, E. F. Zavgorodnaja und Ju. P. Rodak, Ž. Prikl. Chim., 38 (1965) 2349.
- 8 W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 16 (1933) 427.
- 9 W. Feitknecht und G. Fischer, Helv. Chim. Acta, 18 (1935) 40.
- 10 L. Avramov und Chr. Betschev, Z. Anorg. Allg. Chem., 383 (1971) 96.
- 11 I. Barin und O. Knacke, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York; Verlag Stahl Eisen m. b. H.: Düsseldorf, 1973.
- 12 P. Lumme und K. Junkkarinen, Suomen Kemistil. B., 41 (1968) 114.
- 13 I. Rasines und J. I. Morales de Serien, Thermochem. Acta, 37 (1980) 239.
- 14 O. Garcia Martinez und J. Cano Ruiz, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., Ser. B 63 (1967) 325.

Zusammenfassung — Ein chlorid- und wasserhaltiges basisches Cobaltcarbonat wurde thermoanalytisch untersucht. Unter Erhalt der Struktur wird zunächst des Kristallwasser abgegeben. Die nachfolgenden Zersetzungsschritte überlagern sich und verlaufen in Abhängigkeit von der Ofenatmosphäre unterschiedlich. Unter Stickstoff wird das Chlorid als HCl und CoCl_2 abgegeben, durch Luft wird es oxydiert. Bei 700–800° C liegen als kristalline Endprodukte CoO bzw. Co_3O_4 vor.

Резюме — Изучено термическое разложение основного карбоната кобальта, содержащего хлорид и воду. Первой стадией процесса является потеря кристаллизационной воды без изменения структуры соединения. Последующие стадии разложения перекрываются и протекают различными путями в зависимости от атмосферы над образцом. В атмосфере азота хлорид выделяется в виде HCl и CoCl_2 . В атмосфере воздуха соединение окисляется. В качестве конечных продуктов разложения при температурах 700–800° образуются CoO и Co_3O_4 .