

THERMOANALYTISCHE UND KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON CoOOH UND CoOOD

D. Petzold

BERGAKADEMIE FREIBERG, SEKTION CHEMIE, DDR-92 FREIBERG,

(Eingegangen am 6. October 1984)

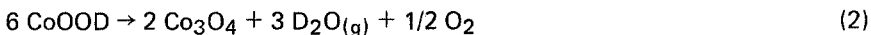
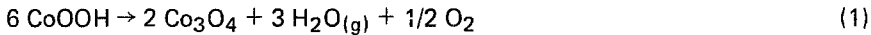
Hydrothermally synthesized CoOOH and CoOOD were characterized by chemical, X-ray and thermal analysis. The thermal decomposition leads to Co_3O_4 , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ or $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ and O_2 in a one-step reaction typical for hydroxides. The decomposition temperature depends on the partial pressure of the gaseous reaction products. High-temperature calorimetric studies allowed determination of the standard enthalpy of formation $\Delta_B H_{298}^\ominus$ (CoOOH: -456 ± 3 ; CoOOD: -455 ± 3 kJ mol $^{-1}$) and the standard enthalpy of the decomposition reactions.

Cobalt(III)-oxidhydroxid, CoOOH, entsteht durch Oxydation von festem $\text{Co}(\text{OH})_2$ [1, 2], bei anodischer oxidation von Cobalt [3, 4], durch Langzeitbehandlung von frisch gefälltem Cobalt(III)-hydroxid in Wasser bei 100° [5, 6] und hydrothermal unter erhöhtem Druck bei Temperaturen bis ca. 250° [7 bis 10]. Röntgen- und neutronendiffraktometrische, infrarotspektroskopische sowie Elektronenbeugungsuntersuchungen [2, 5, 6, 12 bis 17] führten zu detaillierten Kenntnissen über die Struktur von CoOOH und CoOOD [2, 6, 13, 16]. Die bei thermischer Behandlung unter Luft ab ca. 250° einsetzende Zersetzung des CoOOH zu Co_3O_4 war Gegenstand spektroskopischer und thermoanalytischer Untersuchungen unter morphologischen [18, 19, 20] sowie reaktionskinetischen [21 bis 29] Gesichtspunkten. Den relativ umfangreichen Untersuchungen zur Präparation, Struktur und dem Reaktionsverhalten, stehen nur wenige Angaben über thermodynamische Stoffdaten gegenüber.

Auf der Grundlage kalorimetrischer Untersuchung der Bildungsreaktion von $\text{Co}(\text{OH})_3$ aus Co^{2+} und ClO^{1-} in wässriger Lösung berechneten Brizke und Kapustinski [30] die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H_{298}^\ominus$ ($\text{Co}(\text{OH})_3$) = -741 kJ mol $^{-1}$. Nach Angaben von Latimer [31] ist $\Delta_B H_{298}^\ominus$ ($\text{Co}(\text{OH})_3$) = -731 kJ mol $^{-1}$ und in Verbindung mit einem geschätzten Wert für S_{298}^\ominus ($\text{Co}(\text{OH})_3$) = 84 J K $^{-1}$ mol $^{-1}$ die Freie Standardbildungsenthalpie von $\text{Co}(\text{OH})_3$: $\Delta_B G_{298}^\ominus$ = -597 kJ mol $^{-1}$. Göhr [4] ermittelte rechnerisch hieraus für CoOOH: $\Delta_B G_{298}^\ominus$ = -360 kJ mol $^{-1}$ und findet in prinzipieller Bestätigung aus Potentialmessungen $\Delta_B G_{298}^\ominus$ (CoOOH) = -370 ± 6 kJ mol $^{-1}$. Burilew [32] be-

rechnete auf der Basis $\Delta_B H_{298}^\ominus (\text{Co}(\text{OH})_3) = -732 \text{ kJ mol}^{-1}$ und unter Annahme der Bildungsreaktion von CoOOH durch Abspaltung von $1 \text{ H}_2\text{O}_{(l)}$ aus $\text{Co}(\text{OH})_3$ die Standardbildungsenthalpie für CoOOH zu $\Delta_B H_{298}^\ominus = -435 \text{ kJ mol}^{-1}$. Auf der Basis von thermogravimetrischen Messungen und der Auswertemethode von Stepin [43] ermittelte Avramov [33] $\Delta_R H = +170 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die von 1 Mol CoOOH zu Co_3O_4 führende Zersetzungsreaktion. Ursache für den geringen Datenumfang und deren Unsicherheiten sind in Schwierigkeiten der Präparation definierter Substanzen und ihrer thermochemischen Vermessung zu sehen. Dies bezieht sich besonders auf die Formel- und Phasenreinheit der für Berechnungen bisher verwendeten Basis-substanz "Co(OH)₃" [7, 34].

Zielstellung dieser Arbeit ist die experimentell abgesicherte Ermittlung der Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H_{298}^\ominus$ von CoOOH und CoOOD. Grundlage hierfür ist die kalorimetrische Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_{298}^\ominus$ der zu Co_3O_4 führenden



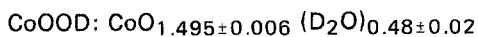
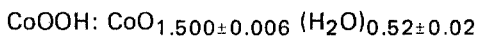
Zersetzungsreaktionen der stöchiometrisch, strukturell und vom Reaktionsverhalten definierten Verbindungen CoOOH bzw. CoOOD.

Substanzpräparation und -charakterisierung

Zur Herstellung von CoOOH wurde nach [7, 8, 35] durch partiellen, simultanen NaClO_2 - und NaOH -Zusatz zu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bei $\text{pH} = 3.5$ amorphes "Co(OH)₃" frisch gefällt, aus der Mutterlauge isoliert und sorgfältig gewaschen. Nach Aufschlammung der noch feuchten Substanz in O_2 -freiem Wasser und Einstellung auf $\text{pH} = 3.5$ erfolgte eine hydrothermale Behandlung von 4 Stunden bei 200° , Isolation, Trocknung und Aufbewahrung unter Luftabschluß. CoOOD wurde nach gleicher Verfahrensweise unter Einsatz ausschließlich D-haltiger bzw. wasserfreier Substanzen (NaClO_2 , DCl , NaOD , D_2O , CoCl_2) und hydrothermalen Behandlung des amorphen "Co(OD)₃" unter $\text{pD} = 3.3$ von 4 Stunden bei 200° gewonnen.

Röntgendiffraktometrische Untersuchung erbrachte für CoOOH und CoOOD eindeutig und ausschließlich das Interferenzsystem der von Kondraschew und Feodorowa [5] angegebenen Kristallstruktur. Lediglich im Fall des isotypen CoOOD war die Co_3O_4 -Interferenz hkl 220 im Ansatz über dem Untergrund erkennbar.

Die chemische Analyse (Co-Gehalt: elektrolytisch; formale Oxydationszahl von Co: jodometrisch; H_2O bzw. D_2O : P_2O_5 -Absorption; Glühverlust; [35]) wies die Substanzen in nachstehender Summenformel aus:



Für CoOOD beträgt das D/H-Verhältnis 0.93 ± 0.01 , bestimmt aus dem Brechungsindex des bei der Zersetzung abgegebenen Flüssigproduktes.

Thermoanalytische Untersuchung

Die Charakterisierung des Reaktionsverhaltens von CoOOH und CoOOD erfolgte thermoanalytisch mittels eines Gerätes Derivatograph Typ Q bei quasiisothermer Arbeitsweise (Funktionsprinzip [11]) unter Verwendung von Labyrinth- und Telleriegel im N₂-Strom. (Bedingungen: Einwaage ca. 350 mg; TG-Bereich 50 mg; T-Bereich bis 500°; Steuerprogramm max. 0.5 mg/min, max. 2.5 K/min).

Die in den Bildern 1 und 2 dargestellten Ergebnisse gestatten folgende Aussagen:

1. Der thermische Abbau von CoOOH erfolgt bei quasiisothermer Arbeitsweise in selbstgenerierter Atmosphäre (Labyrinthiegel) unter nahezu Gleichgewichtsbedingungen nach einer anfänglich geringen "Überhitzungserscheinung" praktisch isotherm in einer Stufe bei ca. 265°. Ab einem Zersetzungsgrad von ca. 75% weicht die Abbaukurve ohne die Ausbildung einer definierten zweiten Stufe von der Isotherme ab. Das bedeute, daß für die Restzersetzung zur Gewährleistung einer bestimmten Abbaugeschwindigkeit eine kontinuierlich steigende Temperatur erforderlich ist. Die Diskontinuität beim CoOOH-Abbau wurde bereits von Avramov [23, 28] und O'Brien [26] beobachtet und basierend auf der kinetischen Analyse von DTA- und DTG-Kurven als 2-Stufigkeit des Prozesses bzw. Wechsel im Mechanismus (Keimbildung und Kristallwachstum gefolgt von Phasengrenzreaktion) beschrieben. Eine plausible Erklärung dieser Erscheinung, die beim Abbau zahlreicher Hydroxide, Oxidhydroxide und Schichtsilikate auftritt, könnte auch hier in dem von Freund [36, 37] formulierten Dehydroxylierungsmechanismus zu sehen sein. Hiernach liegen aus statistischen Gründen ab einem bestimmten Zersetzungsgrad im Gitter nur noch isolierte OH-Gruppen vor. Eine weitere H₂O-Bildung setzt Protonenumlagerung voraus, die mit ständig zunehmendem OH-Abstand höhere Temperaturen erfordert bzw. die H₂O-Bildungsgeschwindigkeit senkt.

Die Zersetzung von CoOOH zu Co₃O₄ kann summarisch als Einstufenreaktion angesehen werden, da kein definiertes Zwischenprodukt auftritt.

2. Bei thermischer Behandlung von CoOOH unter Verwendung eines Tellertiegels ist die Abbaukurve infolge veränderter Gasphasenzusammensetzung (P_{H₂O} sehr klein) bei im Prinzip gleichem Verlauf um ca. 10 K nach niedriger Temperatur verschoben.

3. Zwischen CoOOH und CoOOD bestehen im Abbauverhalten keine grundsätzlichen Unterschiede. Aus der Untersuchung unter selbsterzeugter Atmosphäre (Labyrinthiegel – Bild 1) sowie aus thermoanalytischer Untersuchung unter dynamischen Temperaturbedingungen sind Hinweise zu erhalten, daß die Temperatur des Hauptzersetzungsbereiches von CoOOD (ca. 255°) gegenüber CoOOH um ca. 10 bis 15 K niedriger liegt. Dies deutet auf eine gering niedrigere thermische Stabilität des CoOOD hin, was den strukturellen Vorstellungen nicht widerspricht.

4. Im Bereich bis 220° ist in allen Fällen lediglich in geringem Umfang die Desorption von während der Präparation aufgenommenem H_2O zu beobachten. Eine Abbaustufe tritt nicht auf.

5. In den Bildern 1 und 2 sind zum Vergleich die unter identischen Bedingungen erhaltenen Abbaukurven für isoliertes und getrocknetes "Cobalt(III)-hydroxid"

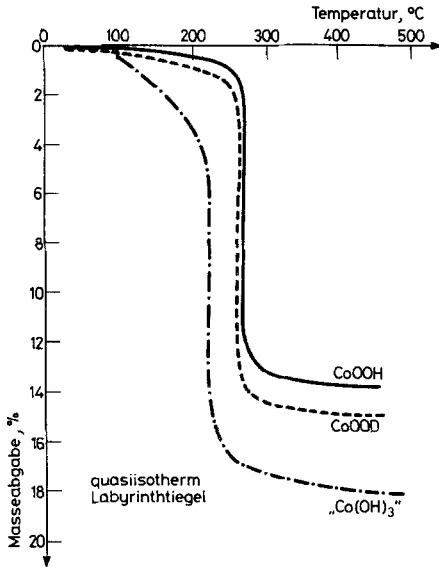


Bild 1 Masseabgabe in Abhängigkeit von der Temperatur bei thermoanalytischer Untersuchung in quasisoothermer Arbeitsweise und Verwendung eines Labyrinthtiegels (quasiisobar)

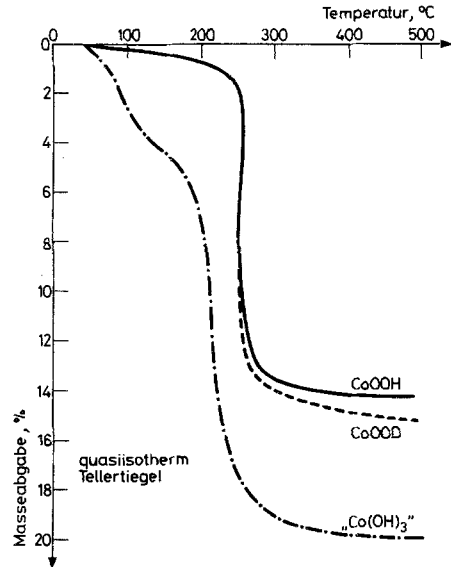


Bild 2 Masseabgabe in Abhängigkeit von der Temperatur bei thermoanalytischer Untersuchung in quasisoothermer Arbeitsweise und Verwendung eines Tellertiegels

(Bruttozusammensetzung: $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) eingezeichnet, aus denen die Unterschiede zum Produkt CoOOH deutlich werden.

Im Gebiet bis 220° erfolgt eine H_2O -Abspaltung, deren Umfang und Temperaturlage stark vom H_2O -Partialdruck über der sich zersetzenden Substanz abhängig ist. Im Falle der quasiisobaren Arbeitsweise (Labyrinthtiegel) stellt sich bei ca. 220 K eine isotherme Abbaustufe ein, die in Form und Umfang der CoOOH -Zersetzung ungefähr entspricht, jedoch um ca. 45 K nach niedriger Temperatur verschoben ist. Analog sind die Verhältnisse bei Arbeitsweise mit Tellertiegel. Hierbei ist erkenntlich, daß sich die H_2O -Abgabegebiete weit stärker überlappen.

Auch aus diesen Beobachtungen wird deutlich, daß das mögliche Zwischenprodukt des thermischen Abbaus unter Luft von röntgenamorphem "Cobalt(III)-hydroxid" (oft auch als Cobalt(III)-oxidhydrat der Form $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ bezeichnet) nicht mit der Phase CoOOH identisch ist.

Kalorimetrische Untersuchung

Meßverfahren

Die Bestimmung der Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H_{298}^\ominus$ erfolgte auf der Grundlage des mittels Einwurkcalorimetrie [38] bestimmten Wärmebedarfs $\Delta_M H_{298}^T$, der zur Überführung von CoOOH bzw. CoOOD von 298 K nach der Reaktion (1) bzw. (2) in Co_3O_4 , $H_2O(g)$ bzw. $D_2O(g)$ und O_2 bei Temperatur T erforderlich ist. Zur Ermittlung von $\Delta_M H_{298}^T$ kam ein Hochtemperaturkalorimeter 1500 der Fa. Setaram, Lyon (Frankreich), bestückt mit einem Wärmeflußdetektor mit Pt/PtRh-10-Thermosäulen, zum Einsatz (Beschreibung vgl. [38]). Substanzformkörper (ca. 40 mg) wurden mit 298 K über eine Schleuse in den Meßtiegel des auf Meßtemperatur T eingestellten Detektors unter schwacher N_2 -Spülung eingeworfen. Auswertebasis war das elektronisch integrierte Wärmeflußsignal. Dessen Eichung erfolgte vor und nach jeder Substanzmessung in analoger Einwurftechnik mittels Pt-Formstücken unter Verwendung der $C_p(T)$ -Funktion für Platin nach [39]. Die Ergebnisse $\Delta_M H_{298}^T \pm s$ in $J g^{-1}$ (Substanz) sind die aus 3 Messungen resultierenden Mittelwerte mit der Standardabweichung s der Einzelmessung.

Als Meßtemperatur T wurde 800 bzw. 900 K gewählt, da in diesem Temperaturgebiet Co_3O_4 thermisch stabil ist.

Meßergebnisse und Auswertung

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der für CoOOH bzw. CoOOD erzielten Meßwerte $\Delta_M H_{298}^T$ (Position (1) und (3)). Der Meßwert kann entstanden gedacht werden aus der Reaktionsenthalpie der bei 298 K ablaufenden Reaktion (1) bzw. (2) und der

Tabelle 1 Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung (Temperaturangaben in K)

Pos.		Dimension	CoOOH	CoOOD
(1)	$\Delta_M H_{298}^{900}$	$J g^{-1}$ (Substanz)	928 ($s = \pm 7$)	
(2)	$\Delta_R H_{298}^\ominus$	$kJ mol^{-1}$ xx	39.2 ± 0.7	
(3)	$\Delta_M H_{298}^{800}$	$J g^{-1}$ (Substanz)	836 ($s = \pm 8$)	779 ($s = \pm 7$)
(4)	$\Delta_R H_{298}^\ominus$	$kJ mol^{-1}$ xx	39.5 ± 0.7	34.6 ± 0.8
(5)	$\Delta_R H_{298}^\ominus$	$kJ mol^{-1}$ x	236 ± 4	208 ± 5
(6)	$\Delta_B H_{298}^\ominus$	$kJ mol^{-1}$ xx	-456 ± 3	-455 ± 3

Bezug: x: molarer Formelumsatz nach Gleichung (1) bzw. (2)
 xx: 1 Mol CoOOH bzw. CoOOD.

Enthalpie,

$$\Delta_M H_{298}^T = \Delta_R H_{298}^\ominus + a \cdot \Delta H_{298}^T (\text{Co}_3\text{O}_4) + \\ + b \cdot \Delta H_{298}^T (\text{H}_2\text{O}_{(g)} \text{ bzw. } \text{D}_2\text{O}_{(g)}) + c \cdot \Delta H_{298}^T (\text{O}_2)$$

die notwendig ist, um Co_3O_4 , $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ bzw. $\text{D}_2\text{O}_{(g)}$ und O_2 von $T = 298$ K auf T zu erhitzen. Die Enthalpiedifferenzen ($H_T - H_{298}$) von Co_3O_4 [39], $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ [40] bzw. $\text{D}_2\text{O}_{(g)}$ [40] und O_2 [40] sind bekannt. Damit ist die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_{298}^\ominus$

1. bezogen auf 1 Mol CoOOH bzw. CoOOD (Position (2) und (4) oder
2. bezogen auf den molaren Formelumsatz der Reaktionen (1) bzw. (2) (Position (5))

zu berechnen.

Unter Verwendung der Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H_{298}^\ominus$ für

$$\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ (} -888 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ [41]), } \text{H}_2\text{O}_{(g)} \text{ (} -241.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ [40])} \\ \text{bzw. } \text{D}_2\text{O}_{(g)} \text{ (} -249.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ [40])}$$

wird in der Folge die Standardbildungsenthalpie für 1 Mol CoOOH bzw. CoOOD zugänglich (Position (6)).

Die angegebenen Ergebnisfehler beinhalten die statistischen Fehler der kalorimetrischen und chemisch-analytischen Untersuchung und die Schwankungsbreite der Standardbildungsenthalpie für Co_3O_4 nach [41]. Die Standardbildungsenthalpien für $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ und $\text{D}_2\text{O}_{(g)}$ sowie alle verwendeten $C_p(T)$ -Funktionen sind sehr genau bekannt, ihre Fehler gehen nur unwesentlich in die Endergebnisse ein.

Diskussion

1. Die mit definierter Substanz experimentell gefundene Standardbildungsenthalpie für 1 Mol CoOOH $\Delta_B H_{298}^\ominus = -456 \pm 3$ kJ mol⁻¹ liegt um ca. 20 kJ mol⁻¹ höher als der von Burilew [32] auf der Basis von Annahmen berechnete Wert.

2. Ein Unterschied in den Standardbildungsenthalpien für CoOOH (-456 ± 3 kJ mol⁻¹) und CoOOD (-455 ± 3 kJ mol⁻¹) ist statistisch nicht erkennbar. Dieses Ergebnis steht mit den festgestellten nur geringen Unterschieden im thermischen Abbauverhalten (isotherme Abbaukurve) sowie den Kristallgitterdaten in Übereinstimmung.

3. Die endotherme Standardreaktionsenthalpie der CoOOH-Zersetzung ($+236 \pm 4$ kJ mol⁻¹) ist im Vergleich zu der CoOOD-Zersetzung ($+208 \pm 5$ kJ mol⁻¹) größer. Der Unterschied ist statistisch stark gesichert (t -Test: $t > t(0.999, 2)$). Auf Grund der praktischen Identität der Standardbildungsenthalpien von CoOOH und CoOOD ist die Ursache hierfür ausschließlich im Unterschied der Standardbildungsenthalpien von $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ und $\text{D}_2\text{O}_{(g)}$ begründet.

Literatur

- 1 M. Figlarz, J. Guenot und J. N. Tournemolle, *J. Mater. Sci.*, **9** (1974) 772–776.
- 2 A. Benoit, *Spectrochim. Acta*, **19** (1963) 2011–2017.
- 3 P. Benson, G. W. D. Briggs und W. F. K. Wynne-Jones, *Elektrochim. Acta*, **9** (1964) 275–280.
- 4 H. Göhr, *Elektrochim. Acta*, **11** (1966) 827–834.
- 5 I. D. Kondraschew und N. N. Fedorowa, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **94** (1954) 229.
- 6 R. G. Delaplante und J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 1920–1927.
- 7 R. Schrader und D. Petzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **353** (1967) 186–196.
- 8 D. Petzold und R. Schrader, *Z. Chemie*, **7** (1967) 281–282.
- 9 J. Chenavas, J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.* **6** (1973) 1–15.
- 10 W. M. Tschertow und N. T. Okopnaja, *Ukr. Chim. Žurn.*, **43** (1977) 207–208.
- 11 F. Paulik und J. Paulik, *J. Thermal Anal.*, **5** (1973) 253.
- 12 P. N. Bityutskii und V. I. Khitrova, *Žurn. Strukt. Chim.*, **9** (1968) 1034–1049.
- 13 W. Hase und D. Petzold, *Z. Chemie*, **11** (1971) 315.
- 14 F. P. Temme und T. C. Weddington, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 817–820.
- 15 N. S. McIntyre und M. G. Cook, *Anal. Chem.* **47** (1975) 2208–2213.
- 16 A. S. Gibert und N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, **A 32** (1976) 923–930.
- 17 M. C. Lawrence und G. N. Robertson, *Mol. Phys.* **43** (1981) 193–213.
- 18 J. Guenot, F. Fievet-Vincent und M. Figlarz, *React. Solids, Proc. Int. Symp.*, **1976** (zit. nach *Chem. Abstr.*, **87** (1977) 93658).
- 19 M. Figlarz, J. Guenot und F. Fievet-Vincent, *J. Mater. Sci.* **11** (1976) 2267–2270.
- 20 T. Sugimoto und E. Matijevic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41** (1979) 165–172.
- 21 S. I. Smýshlajew und A. G. Tarasenko, *Izv. Sev.-Kauk. Nauchn. Tsentra Vyssh. Shk.*, Ser. *Estesv. Nauk*, **5** (1973) 69–62 (zit. nach *Referat. Žurn. SSSR*, **11B** (1117) (1978)).
- 22 L. K. Avramov, *Thermochim. Acta*, **10** (1974) 409–414.
- 23 L. K. Avramov, *Thermochim. Acta*, **15** (1976) 281–306; **32** (1979) 235.
- 24 L. K. Avramov, *Thermochim. Acta*, **19** (1977) 147–152.
- 25 S. I. Smýshlajew und A. G. Tarasenko, *Tr. Krasnodar. Politechn. Inst.*, **70** (1976) 28–31 (zit. nach *Chem. Abstr.* **86** (1977) 50021).
- 26 P. O'Brien, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **8** (1982) 1407–1409.
- 27 L. K. Avramov, *Chimija i industrija (Sofija)*, **10** (1981) 454–456.
- 28 L. K. Avramov, *Thermochim. Acta.*, **54** (1982) 337–342.
- 29 L. Hernan et al., *J. Thermal Anal.*, **29** (1984) 479–502.
- 30 E. W. Brizke und A. F. Kapustinski, *Izd. Akad. Nauk UdSSR*, (1949) 573 (zit. nach S. I. Sobol [34]).
- 31 W. M. Latimer, *Oxydation potentials*, Prentice Hall, New York, 1953, p. 213.
- 32 B. P. Burilew, *Zurn. Fiz. Chim.*, **47** (1973) 2674–2675.
- 33 L. K. Avramov, *Godišnik na višija chemiko-technologičeskaja institut Sofija*, **27** (1982) 130–134.
- 34 S. I. Sobol, *Žurn. Obšč. Chim.*, **23** (1953) 906–918.
- 35 R. Schrader und D. Petzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353** (1967) 174–185.
- 36 F. Freund, *Habilitationsschrift*, Göttingen, 1966.
- 37 F. Freund, *Keramische Zeitschrift*, **19** (1967) 298–301.
- 38 R. Naumann und D. Petzold, *J. Thermal Anal.*, **20** (1981) 319–330.
- 39 I. Barin, O. Knacke und O. Kubaschewski, *Thermodynamical properties of inorganic substances*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, Band 1 1973, Band 2 1977.

- 40 Thermodynamische Eigenschaften individueller Verbindungen, Izd. "Nauka", Moskva, 1978, Teil I, Buch 2, p. 60.
- 41 V. P. Glushko, Thermische Stoffkonstanten, Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Moskau, 1972, Teil VI.
- 42 Handbook of Chemistry and Physics, 52. Auflage, 1971–1972, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, USA.
- 43 B. D. Stebin, G. P. Allachberdov und G. M. Serebrennikowa, Zurn. Fiz. Chim. 43 (1969) 2452–2455.

Zusammenfassung – CoOOH und CoOOD wurden definiert hydrothermal synthetisiert, chemisch-analytisch und röntgenographisch charakterisiert sowie thermoanalytisch untersucht.

Nach den Ergebnissen verläuft der thermische Abbau zu Co_3O_4 , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ bzw. $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ und O_2 in einer für Hydroxide typischen Einstufenreaktion. Ihre Temperaturlage ist vom Partialdruck der Reaktionsgase abhängig.

Die hochtemperaturkalorimetrische Untersuchung erbrachte Werte für die Standardbildungsenthalpien $\Delta_{\text{B}}H_{298}^{\ominus}$ (CoOOH: -456 ± 3 ; CoOOD: -455 ± 3 kJ mol $^{-1}$) sowie die Standardreaktionsenthalpien ihrer Zersetzungsreaktionen.

Резюме – Полученные гидротермическим путем CoOOH и CoOOD были охарактеризованы химическим, рентгенофазовым и термическим анализом. Термическое разложение, являясь типичным для гидроокисей, протекает в одну стадию с образованием Co_3O_4 , газообразных H_2O или D_2O и O_2 . Температуры разложения зависят от парциального давления газообразных продуктов реакции. Высокотемпературные calorиметрические измерения позволили определить стандартные энтальпии образования.

$\Delta_{\text{B}}H_{298}^{\ominus}$ (CoOOH: -456 ± 3 ; CoOOD: -455 ± 3 kJ mol $^{-1}$).