

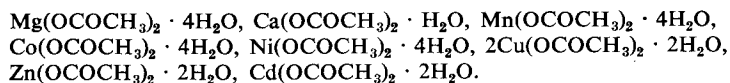
THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNG
AN DEN KRISTALLHYDRATEN
DER ACETATE EINIGER ZWEIWERDIGER METALLE

CHR. BALAREW und D. STOILOVA

Chemisch-Technologische Hochschule "Prof. Dr. Assen Zlatarov", Burgas, Bulgarien

(Eingegangen am 30. November 1973)

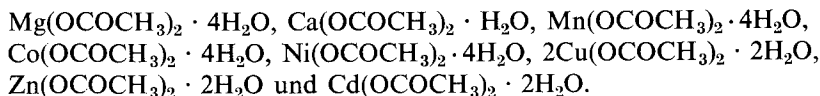
The following salts are studied gravimetrically:



It is found that up to 220° these crystal hydrates lose their crystallisation water and form anhydrous salts. The tetrahydrates and dihydrates lose the crystallisation water more easily than the monohydrates. The anhydrous salts start to decompose at ca. 250°. The corresponding metal oxides are obtained in the temperature interval 350–400°.

In Verbindung mit den von uns durchgeführten systematischen Untersuchungen an den Kristallhydraten der Acetate einiger zweiwertiger Metalle [1–3] ergab sich die Notwendigkeit ihrer thermogravimetrischen Prüfung.

Gegenstand dieser Untersuchungen sind die Salze



In der Literatur sind einige Untersuchungen beschrieben [4–6]. Aufgabe vorliegender Arbeit ist es, die vorhandenen Angaben der uns interessierenden Salze zu vervollständigen sowie einige der beschriebenen Ergebnisse genauer zu untersuchen.

Wir arbeiteten mit einem Derivatographen Paulik–Paulik–Erdey [7] in Luftatmosphäre bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°/Min. Benutzt wurden Probenhalter aus Platin. Die untersuchten Acetate waren analysenreine Präparate. Die Zusammensetzung der bei der vollständigen Dehydratation der Kristallhydrate gewonnenen festen Phase wurde komplexometrisch [8] bestimmt.

$\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 1). Die Dehydratation des Magnesiumacetat-tetrahydrats beginnt bei 75°. Auf der DTA-Kurve sind zwei endotherme Spitzen zu beobachten. Die erste zeigt das inkongruente Schmelzen des Kristallhydrats in dem Kristallwasser, während der zweite, bei 120° beginnend, auf das Sieden der bei der Dehydratation des Salzes entstandenen gesättigten Lösung zurückzuführen ist. Die Dehydratation des $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verläuft bis zur Entstehung von wasserfreiem Magnesiumacetat. Bei 240° beginnt ein exothermer Vorgang

ohne Gewichtsverlust, der wahrscheinlich auf polymorphe Umwandlung bzw. Rekristallisation zurückzuführen ist. Bei 330° beginnt das wasserfreie Magnesiumacetat zu schmelzen. Dieser Prozeß wird von einem teilweisen Zerfall des Salzes begleitet. Der Schmelzvorgang wird auf der DTA-Kurve durch eine endotherme Spitze bei 335° gekennzeichnet. Ein rascher Zerfall des wasserfreien Magnesiumacetats beginnt bei 345° und ist auf der DTA-Kurve auf Grund von zwei exothermen Spitzen zu erkennen, eine schwächere bei 360° und eine zweite schärfere bei 400°.

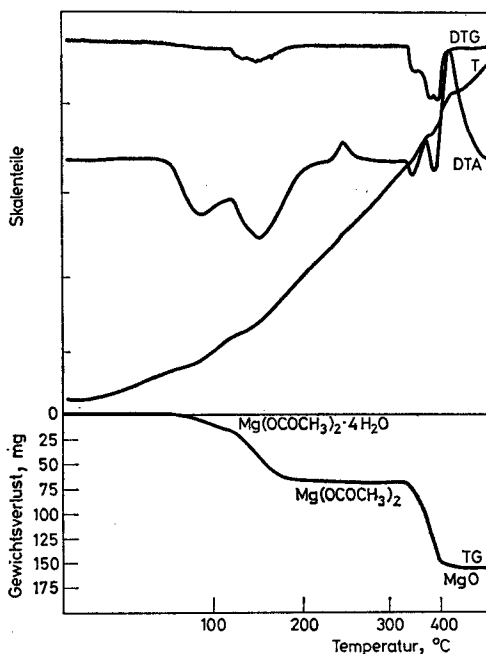


Abb. 1. TG, DTG und DTA Kurven des $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Probenmenge: 200 mg

Unsere Ergebnisse stimmen mit den bisher veröffentlichten Angaben über die thermogravimetrische Untersuchung von $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4] überein. Ungenügend begründet erscheint uns die Behauptung, der exotherme Prozeß bei 235–240° sei auf die teilweise Umwandlung des wasserfreien Magnesiumacetats in basisches Magnesiumacetat zurückzuführen. Die Entstehung von basischem Magnesiumacetat ist ein hydrolytischer Vorgang und kann nur in Gegenwart von Wasser verlaufen. Ausserdem würde dieser Prozeß von einer Gewichtsveränderung begleitet werden, was in unserem Fall nicht festzustellen ist. Aus diesen Gründen ist es wahrscheinlicher, daß der exotherme Vorgang auf eine polymorphe Umwandlung bzw. auf Rekristallisation [9] zurückzuführen ist.

$\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 2). Die Dehydratation des Calciumacetat-monohydrats beginnt bei 100° und verläuft in zwei Etappen. Als Zwischenprodukt bei der Dehydratation des $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht ein Kristallhydrat der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, das Endprodukt ist $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$.

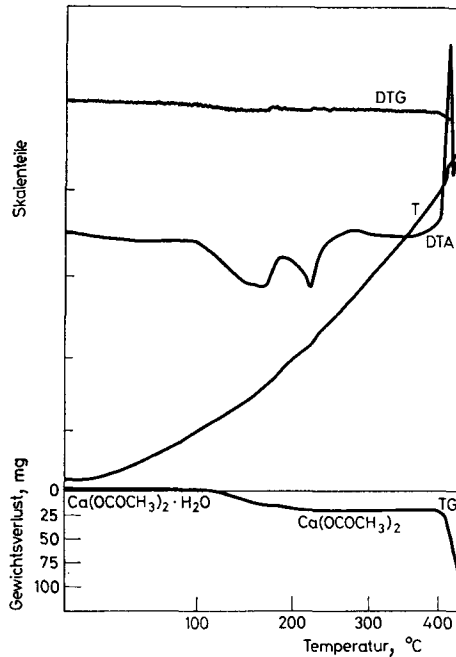


Abb. 2. TG, DTG und DTA Kurven des $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Probenmenge: 230 mg

Die Dehydratation des $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird auf der DTA-Kurve durch zwei endotherme Spitzen registriert. Bei etwa 250° beginnt ein exothermer Prozeß ohne Gewichtsverlust, der sich wahrscheinlich auf polymorphe Umwandlung bzw. Rekristallisation zurückführen läßt. Bei 400° beginnt das wasserfreie Calciumacetat zu zerfallen. Dieser Prozeß wird auf der DTA-Kurve durch eine exotherme Spitze gekennzeichnet.

Unsere Ergebnisse stimmen mit den bisher über die thermogravimetrischen Untersuchungen an $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veröffentlichten Resultaten überein [4].

$\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 3). Die Dehydratation des Manganacetat-tetrahydrats beginnt bei etwa 50° und verläuft in zwei Etappen. Bei 110° beginnt die bei der Dehydratation des Kristallhydrats gewonnene gesättigte Lösung zu sieden. Die nach der Dehydratation gewonnene feste Phase besteht aus wasserfreiem Manganacetat. Dieser Vorgang wird auf der DTA-Kurve durch drei endotherme Spitzen gekennzeichnet; die beiden ersten widerspiegeln die stufenweise Ent-

wässerung des Kristallhydrates, der dritte und höchste zeigt das Sieden der gesättigten Lösung an. Das wasserfreie Manganacetat ist bis 250–260° stabil, anschließend zerfällt es rasch. Der Zerfall erfolgt ohne Schmelzen, wobei als Endprodukt (350°) MnO entsteht. Auf der DTA-Kurve ist eine Serie exothermer Spitzen zu erkennen, die den Zerfall des wasserfreien Manganacetats kennzeichnen.

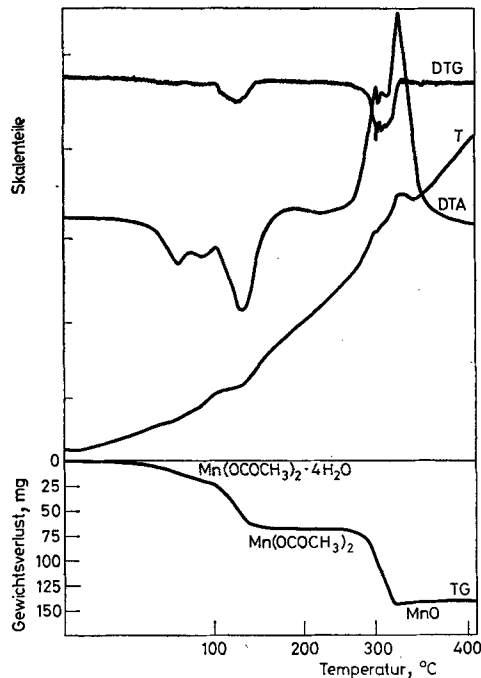


Abb. 3. TG, DTG und DTA Kurven des $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Probenmenge: 200 mg

Literaturangaben über die thermogravimetrische Untersuchung von $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind uns nicht bekannt.

$\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4). Die Dehydratation des Kobaltacetat-tetrahydrats beginnt bei etwa 70°, wobei es zu inkongruentem Schmelzen des Salzes im Kristallwasser kommt. Bei etwa 110° beginnt die bei der Dehydratation entstandene gesättigte Lösung zu siedern. Endresultat der Dehydratation ist wasserfreies Kobaltacetat. Bei 160° beginnt der langsame Zerfall des letzteren. Ab 280° spielt sich der Zerfall rasch ab. Dieser Prozeß ist auf der DTA-Kurve durch mehrere spitze exotherme Peaks gekennzeichnet. Die Zerfallsprodukte enthalten neben Oxiden des zwei- und dreiwertigen Kobalts noch pyrophores Metall. Das Endprodukt des Acetatzerfalls ist Co_3O_4 .

Bisher wurde $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ thermogravimetrisch nicht erforscht.

$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 5). Die Dehydratation des Nickelacetat-tetrahydrats beginnt etwa $90-100^\circ$ mit inkongruentem Schmelzen des Kristallhydrates im Kristallwasser, wobei die bei der Dehydratation entstandene gesättigte Lösung gleichzeitig ins Sieden gerät. Diese Vorgänge werden auf der DTA-Kurve durch eine große endotherme Spitze registriert. Das gewonnene Produkt ist wasserfreies

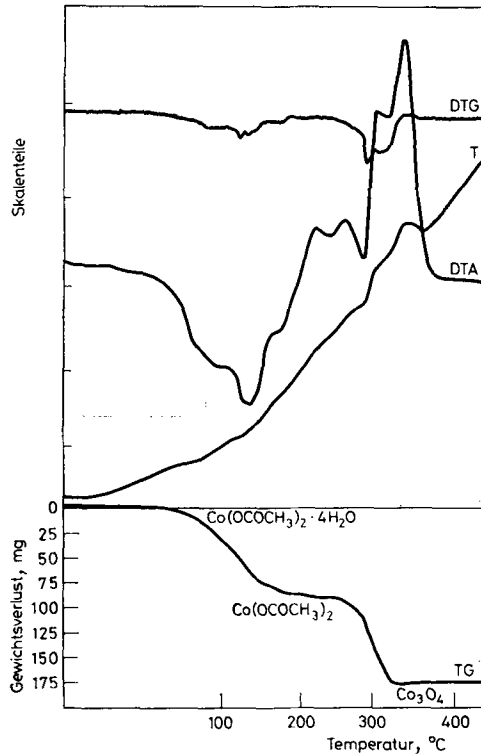


Abb. 4. TG, DTG und DTA Kurven des $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Probenmenge: 260 mg

Nickelacetat. Dieses beginnt bei etwa 310° zu zerfallen, wobei schließlich NiO entsteht ($400-450^\circ\text{C}$). Der Zerfall wird auf der DTA-Kurve durch eine Reihe von Spitzen widerspiegelt.

$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde bisher thermogravimetrisch nicht untersucht.

$2\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 6). Die Dehydratation des Dimers des Kupferacetat-monohydrats beginnt bei 130° , wobei das Kristallhydrat inkongruent in seinem Kristallwasser schmilzt. Gleichzeitig gerät die gesättigte Lösung ins Sieden. Diese Vorgänge werden auf der DTA-Kurve durch eine große endotherme Spitze dargestellt. Das Endprodukt ist wasserfreies Kupferacetat, das bei 280° zerfällt. Infolge der Reduktionswirkung der Zerfallsprodukte entsteht Cu_2O (350°), welches

in CuO (440°) übergeht. Der Zerfall wird auf der DTA-Kurve durch eine Reihe von Spitzen registriert.

Unsere Ergebnisse stimmen mit den bisher über thermogravimetrische Untersuchungen an $2\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veröffentlichten Resultaten [5] überein.

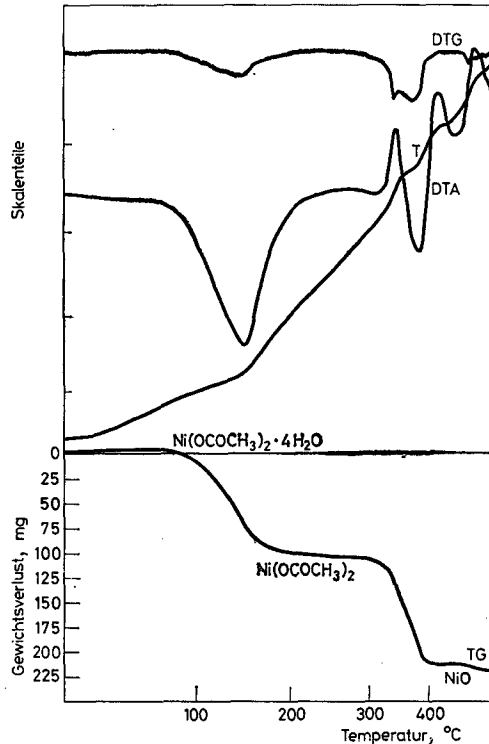


Abb. 5. TG, DTG und DTA Kurven des $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Probenmenge: 310 mg

$\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 7). Die Dehydratation des Zinkacetat-dihydrats beginnt bei 80°, wobei das Salz inkongruent in seinem Kristallwasser schmilzt. Anschließend beginnt die bei der Dehydratation entstandene gesättigte Lösung zu siedeln. Diese Vorgänge werden auf der DTA-Kurve durch eine große endotherme Spitze dargestellt. Infolge der Dehydratation des $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht wasserfreies Salz, das bei 250° zu schmelzen beginnt. Der Schmelzvorgang wird von teilweiseem Zerfall begleitet. Auf der DTA-Kurve ist eine endotherme Spitze bei 260° zu erkennen, die das Schmelzen des wasserfreien Zinkacetats widerspiegelt. Oberhalb dieser Temperatur beginnt das wasserfreie Acetat schnell zu zerfallen, wobei ZnO entsteht. Der Zerfall ist auf der DTA-Kurve durch einen spitzen exothermen Peak bei 385° gekennzeichnet.

Unsere Ergebnisse stimmen mit den bei thermogravimetrischen Untersuchungen an $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gewonnenen Resultaten [6] überein.

$\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8). Die Dehydratation des Cadmiumacetatdihydrats beginnt bei etwa 80° . Bei 120° gerät die infolge des inkongruenten Schmel-

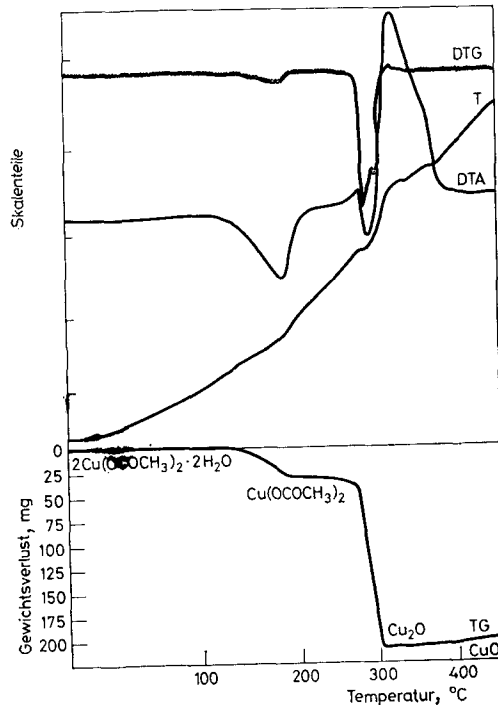


Abb. 6. TG, DTG und DTA Kurven des $2\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Probenmenge: 320 mg

Tabelle 1

Metallacetat	Theor. berechneter Me^{2+} -Gehalt Gew. %	Experim. bestimmter Me^{2+} -Gehalt Gew. %
$\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2$	17.88	17.86
$\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$	25.35	25.36
$\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$	31.76	31.75
$\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2$	33.30	32.82
$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2$	33.21	33.18
$\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$	34.99	34.80
$\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$	35.65	35.50
$\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$	48.78	48.55

zens des Kristallhydrats entstandene gesättigte Lösung ins Sieden. Die Dehydratation des $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird auf der DTA-Kurve durch zwei endotherme Spitzen angezeigt. Das bei der Dehydratation gewonnene wasserfreie Cadmiumacetat schmilzt bei etwa 250° . Dieser Prozeß wird auf der DTA-Kurve durch eine endotherme Spitze widerspiegelt.

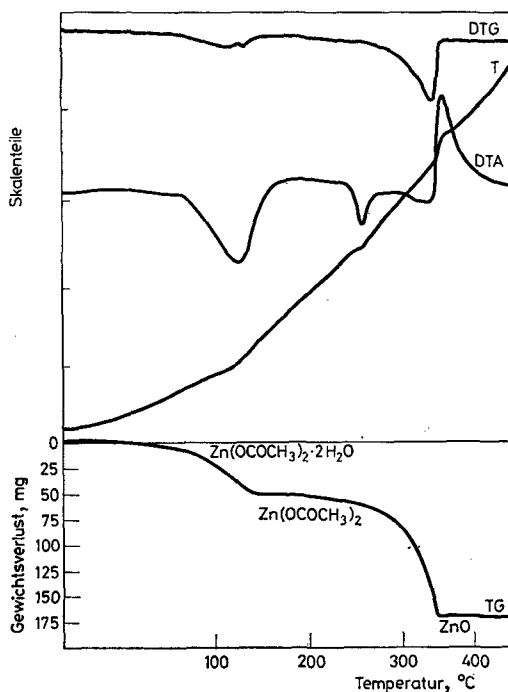


Abb. 7. TG, DTG und DTA Kurven des $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Probenmenge: 260 mg

Bei 280° beginnt das wasserfreie Cadmiumacetat schnell zu zerfallen, wobei als Endprodukt CdO entsteht. Auf der DTA-Kurve zeigt sich eine Reihe von Spitzen, die den Zerfall des wasserfreien Salzes anzeigen.

Unsere Resultate stimmen mit den bisher über die thermogravimetrischen Untersuchung von $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veröffentlichten [6] überein.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse der wasserfreien Acetate angeführt, die beim Erhitzen der Kristallhydrate auf die Temperatur der vollständigen Dehydratation erhalten wurden.

Die Ergebnisse der durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß die Dehydratation der Tetra- und Dihydrate der untersuchten Metallacetate bei Temperaturen bis 100° beginnt. In den Monohydraten ist das Wasser relativ fester gebunden. Als Endprodukte

der Dehydratation entstehen wasserfreie Salze, welche bis recht unterschiedlichen Temperaturen stabil sind. Infolge des Zerfalls der wasserfreien Salze im Temperaturintervall 350–400° entstehen die entsprechenden Metalloxide.

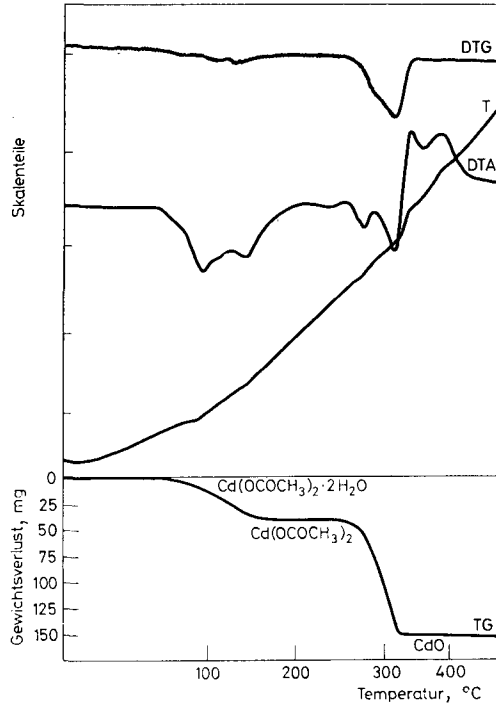


Abb. 8. TG, DTG und DTA Kurven des $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Probenmenge: 300 mg

Tabelle 2

Metallacetat	Temp. des Dehydrat.-beginns °C	Temp. der vollst. Dehydrat. °C	Zerfalls-temp. °C	Temp. der Entstehung des Metalloxyds °C
$\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	75	175	330	400
$\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	220	400	—
$\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50	140	250	350
$\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70	140	160	360
$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	90	170	300	400
$2\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	130	180	240	350
$\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80	150	250	380
$\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80	170	250	340

Literatur

1. CHR. BALAREW, D. STOILOVA und D. GRIGOROVA, *Godishnik VKhTI, Burgas*, 9 (1971) 255.
2. CHR. BALAREW und D. STOILOVA, *Godishnik VKhTI, Burgas*, 10 (1972)
3. CHR. BALAREW und D. STOILOVA, *Comm. Departm. Chem. BAS*, 7 (1974) 355.
4. M. A. BERNARD und F. BUSNOT, *Bull. Soc. Chem., France*, 5 (1968) 2000.
5. L. G. BERG, *Vvedenie v termografiyu (Einführung in die Thermoanalyse)*, Izd. Nauka, Moskau, 1969.
6. M. A. BERNARD und F. BUSNOT, *Bull. Soc. Chim.*, 12 (1967) 4649.
7. F. PAULIK, J. PAULIK, und L. ERDEY, *Z. Anal. Chem.*, 160 (1958) 241.
8. R. PRSHIBIL, *Kompleksy v khimicheskoi analize (Komplexons in der chemischen Analyse)*, Izd. Inostr. Lit., Moskau 1960.
9. I. S. RASSONSKAYA, *Zh. Neorg. Khim.*, 9 (1964) 2019.

RÉSUMÉ — On a étudié par TG les acétates suivants: $Mg(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$, $Mn(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $2Cu(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ et $Cd(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$. Ceux-ci perdent leur eau de cristallisation jusqu'à 220° et donnent les sels anhydres correspondants. Les acétates tétra et bihydratés se déshydratent plus facilement que les acétates monohydratés. Les sels anhydres commencent à se décomposer à 250° environ. On obtient les oxydes des métaux respectifs entre 350 et 400°.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Acetate $Mg(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$, $Mn(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $2Cu(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ und $Cd(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ wurden thermogravimetrisch untersucht.

Es wurde festgestellt, daß die Kristallhydrate bis 220° ihr Kristallwasser verlieren und in wasserfreie Salze übergehen. Die Tetra- und Dihydrate wurden relativ leichter dehydratiert als die Monohydrate. Die wasserfreien Salze beginnen bei etwa 250° zu zerfallen. Im Temperaturintervall von 350—400° entstehen die entsprechenden Metalloxide.

Резюме — Термогравиметрически изучены кристаллогидраты ацетатов:

$Mg(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Ca(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$; $Mn(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$; $2Cu(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Zn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Cd(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$. Установлено, что до температуры 220° кристаллогидраты теряют воду и переходят в безводные соли. При этом тетра- и дигидраты ацетатов обезвоживаются легче чем моногидраты. Безводные соли начинают разлагаться около 250°. В интервале температур 350—400° получаются окислы соответствующих металлов.