Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ХИМИЯ

Т. М. ОВЧИННИКОВА, Э. Ш. ИОФФЕ и А. Л. РОТИНЯН

ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРАТОВ ОКИСЛОВ КОБАЛЬТА ПРИ НАГРЕВАНИИ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 11 VIII 1954)

Гидраты окиси и закиси кобальта $Co(OH)_3$ и $Co(OH)_2$ в процессе их нагревания претерпевают ряд превращений. Выяснению природы этих превращений посвящено несколько работ, не приведших, однако, к однозначному решению вопроса ([1-4]). В большинстве работ природу превращений пытались расшифровать методами химического или рентгенографического анализа. В данной работе исследование дополнено термографическим методом, позволившим получить более детальную картину явления. На рентгенографическую съемку и взвешивание поступали охлажденные образцы.

Гидрат окиси кобальта (черного цвета) был получен окислением кобальта хлором в сульфатном растворе с нейтрализацией образующейся кислоты щелочью или содой. Содержание серы в отмытом образце не превышало 0,5%. После отмывки образец был подвергнут длительной сушке при 110°. Цвет при этом стал темнокоричневым.

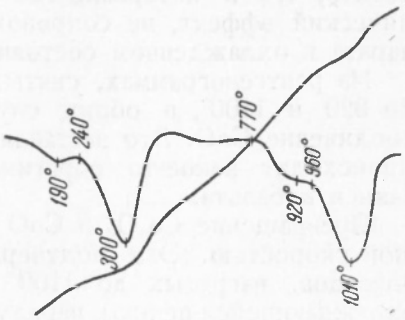


Рис. 1

Кобальта в высушенном препарате содержалось 62,5%, что несколько меньше, чем это отвечает $Co_2O_3 \cdot H_2O$ (64,1%). Кристаллическая структура образца на рентгенограмме не обнаружилась. Термограмма*, приведенная на рис. 1, показывает, что в этом случае имеются 4 эндотермических эффекта. Первый эффект лежит в интервале температур 120—190°, второй — в интервале 240—300°, третий — в интервале 770—920° и четвертый — в интервале 960—1000°. Рентгенограммы образцов, нагретых до 200°, показали кристаллическое строение. Расплывчатый характер линий этих рентгенограмм свидетельствует о величине кристаллов меньшей, чем 10^{-5} см. Эти образцы могут быть идентифицированы как гидроокись трехвалентного кобальта—$CoHO_2$ ($= Co_2O_3 \cdot H_2O$) ([5]).

На рентгенограмме образца, нагретого до 400°, были обнаружены линии CO_3O_4, а на рентгенограммах образцов, нагретых до 920 и 1100°, линии CoO. Потеря веса, отвечающая переходу $CoHO_2 \rightarrow Co_3O_4$, составила 17% против теоретической 12,7%, а переходу $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ —6,3% против 6,7% по теории.

* Нагревание образца производилось при доступе воздуха от комнатной температуры до 1130° за 3 часа.

Бо́льшая потеря веса в первом случае объясняется тем, что в образце, нагретом до 110°, оставалась вода, избыточная по отношению к $CoHO_2$. Во всех этих случаях образцы подвергались быстрому охлаждению в эксикаторе. Если же образец, нагретый до 1100°, охлаждать медленно (вместе с печью), то на рентгенограмме обнаруживаются одновременно и CoO и Co_3O_4.

Из наших данных следует, что в процессе нагрева гидроокись кобальта теряет сперва по одной молекуле воды от каждой молекулы $Co(OH)_3$, превращаясь в $CoHO_2$.

Так как в интервале 120—190° имеет место довольно ясно выраженный эндотермический эффект, то надо полагать, что сушка гидрата окиси кобальта $Co(OH)_3$ при 110° в наших условиях не приводит к образованию чистого соединения $CoHO_2$, как это было обнаружено Н. Ю. Кондрашеевым и Н. Н. Федоровой при нагревании $Co(OH)_2$.

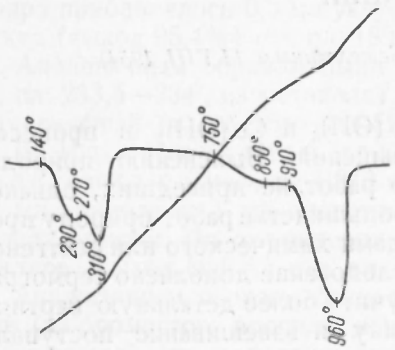


Рис. 2

Соединение $CoHO_2$ устойчиво до температур порядка 240°, после чего превращается в Co_3O_4. Этот переход заканчивается при 300°. Закись — окись кобальта устойчива вплоть до температуры 770°, после чего происходит потеря атома кислорода и образуется CoO.

Превращение $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ заканчивается при 920°, о чем свидетельствуют рентгенограммы образцов, нагретых до этой температуры и быстро охлажденных. Интересно, однако, отметить, что в интервале 960—1010° имеет место еще один эндотермический эффект, не сопровождающийся заметной потерей веса препарата в охлажденном состоянии.

На рентгенограммах, снятых с образцов, предварительно нагретых до 920 и 1100°, в обоих случаях было обнаружено одно и то же соединение CoO. Это заставляет считать, что в интервале 960—1010° происходит какое-то обратимое высокотемпературное превращение закиси кобальта.

Превращение Co_3O_4 в CoO также обратимо, но протекает с небольшой скоростью. Это подтверждается тем, что на рентгенограммах образцов, нагретых до 1100° и медленно охлажденных (вместе с охлаждающейся печью), наряду с линиями CoO вновь появляются линии Co_3O_4.

Гидрат закиси кобальта (розового цвета) был получен осаждением из раствора сульфата кобальта избытком щелочи. После тщательной промывки содержание серы в нем не превышало 0,05%. Промытый препарат был подвергнут длительной сушке в сушильном шкафу при 110°, что привело к изменению его окраски до темно-коричневой. Рентгенографический анализ показал, что структура такого препарата отвечает структуре $CoHO_2$, установленной Н. Ю. Кондрашевым и Н. Н. Федоровой [5]. Содержание кобальта в нем оказалось 63,6%, что подтверждает формулу $CoHO_2$ с теоретическим содержанием кобальта 64,1%.

Термограммы показали, что в процессе нагревания имеют место также четыре эндотермических эффекта (см. рис. 2). Первый из этих эффектов начинается при 140° и заканчивается при 230°, второй лежит в интервале температур 270—310°, третий — в интервале 750—850° и, наконец, четвертый — в интервале 910—960°. Рентгенографически установлено, что в интервале температур 310—750° устойчив Co_3O_4. Выше 1000° поведение препарата такое же, как и в случае нагрева

гидрата окиси. Однако на рентгенограммах образцов, нагретых до температур 750—900°, не удалось четко выявить область перехода Co_3O_4 в CoO. Как правило, получалась смесь обоих окислов.

Переходы $CoHO_2 \rightarrow Co_3O_4$ и $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ сопровождаются потерями веса, соответственно, 13,4 и 6,6%, что близко к теоретическим значениям.

Тот факт, что уже при сушле $Co(OH)_2$ и $Co(OH)_3$ и легком нагреве образуется одно и то же соединение $CoHO_2$, позволяет считать, что дальнейшие превращения при нагревании обоих окислов идентичны. Это же подтверждается большим сходством термограмм рис. 1 и 2. Однако некоторое различие рентгенографических данных и неполное совпадение температурных границ термических эффектов делает указанный вывод пока лишь более или менее достоверным предположением.

Поступило
17 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. М. Перельман, А. Я. Зворыкин, Н. В. Гудима, Кобальт, под ред. Г. Г. Уразова, Изд. АН СССР, 1949. [2] J. W. Mellor, A Compr. Treat. on Inorg. and. Theor. Chem., 14, 1947. [3] G. Natta, M. Strada, Gaz. Chem. Ital., **58**, 419 (1928). [4] M. Le Blanc, J. E. Möbius, Zs. phys. Chem., **142**, 151 (1929). [5] Н. Ю. Кондрашев, Н. Н. Федорова, ДАН, **94**, № 2, 229 (1954).