

Über die Bestimmung der Dissoziationstemperaturen mit Hilfe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven, insbesondere über diese Bestimmung beim Kobaltoxydoxydul.

VON J. ARVID HEDVALL.

Mit 2 Figuren im Text.

Über die Abhängigkeit der Dissoziationsdrucke von der Temperatur liegen für Oxyde eine Reihe von Arbeiten verschiedener Forscher¹ vor. Diese Bestimmungen sind durchweg nach der statischen Methode durchgeführt, indem man bei konstanter Temperatur den Dissoziationsdruck des Sauerstoffs sich einstellen ließ. Wenn die Geschwindigkeiten der Dissoziation und der ihr umgekehrt verlaufenden Reaktion groß sind, so kann man behufs Feststellung der Gleichgewichtstemperaturen für einen gegebenen Druck auch in der Weise verfahren, daß man den Druck unverändert erhält und die Temperatur steigen oder fallen läßt. Hierbei beobachtet man die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit. Wenn die Voraussetzung eines schnellen Reaktionsverlaufs zutrifft, so erscheinen auf den Erhitzungs- und Abkühlungskurven Intervalle minimaler Temperaturveränderung. Die Anwendung dieses Verfahrens würde uns auch zu Vorstellungen führen über die Geschwindigkeit der Einstellung der betreffenden Gleichgewichte, über die wir so wenig wissen, da, wie erwähnt, ausschließlich nach der statischen Methode gearbeitet wurde.

Die Dissoziation des Co_3O_4 in CoO und O_2 ist durch eine große Reaktionsgeschwindigkeit ausgezeichnet und dasselbe gilt für die entgegengesetzte Reaktion $\text{CoO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$. In diesem Falle kann man für konstanten Druck, z. B. den Atmosphärendruck, die Gleichgewichtstemperatur in der beschriebenen Weise bestimmen.

¹ FOOTE und SMITH ($\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$; $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{O}_2$), *Journ. amer. chem. Soc.* **30**, 1344; WALDEN ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$), l. c. 1350; WÖHLER ($\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd} + \text{O}_2$), *Zeitschr. f. Elektrochem.* **12**, 781; WÖHLER und FOSS ($\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$), *Zeitschr. f. Elektrochem.* **12**, 783; WÖHLER und WITZMANN, Zersetzung von Iridiumoxyden, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **14**, 97; MEYER und RÖTTERS ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$; $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$), *Z. anorg. Chem.* **57**, 104.

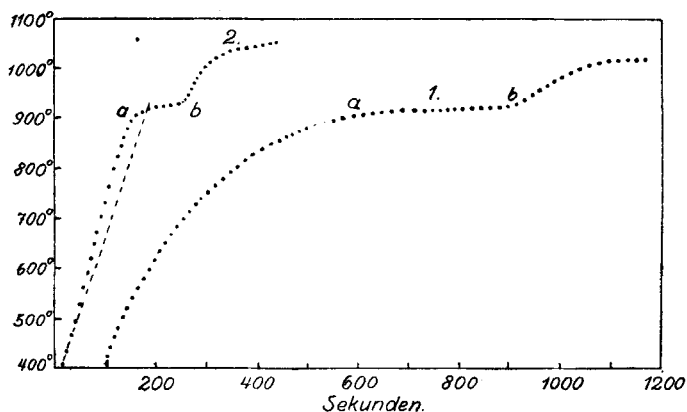
Die Dissoziation des Mn_2O_3 in Mn_3O_4 und O_2 geht sehr erheblich langsamer vor sich, so daß man die betreffende zum Druck von einer Atmosphäre gehörende Gleichgewichtstemperatur nicht mehr in dieser Weise finden, wohl aber beim Vergleich je einer Erhitzungskurve des Mn_2O_3 und des Mn_3O_4 für gleiche Konvergenztemperatur die Wärmeabsorption bei der Dissoziation des Mn_2O_3 wahrnehmen kann. Will man die Dissoziation des CuO nach diesem Verfahren studieren, so macht sich hier der Umstand, daß der Schmelzpunkt des CuO dicht in der Nähe der Dissoziationstemperatur für den Druck einer Atmosphäre liegt, in der Weise geltend, daß man die beiden Wärmeeffekte nicht gut voneinander trennen kann. Im folgenden habe ich mich etwas eingehender mit der Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf die Dissoziation des Co_3O_4 beschäftigt.

Zur Aufnahme der Erhitzungs- und Abkühlungskurven diente der Kohlerohr-Kurzschlußofen. Die Temperaturen wurden mit einem bei den Schmelztemperaturen von Antimon (630.6° , gef.: 623.4°) und Gold (1064° , gef.: 1043°) geeichten Platin-Platinrhodiumelement und einem Millivoltmeter von Siemens & Halske bestimmt. Als Erhitzungsgefäße haben sich die Porzellanrohre „Extra P“ von Haldenwanger bewährt; auf diese Masse wirkten die Kobaltoxyde nur sehr wenig ein. In diese Porzellanrohre wurden 5 bis 6 g der zu untersuchenden Oxyde gebracht und durch Klopfen und schwaches Pressen zusammengedrückt und in diese Masse das geschützte Thermoelement so eingeführt, daß die Lötstelle des Elements in der Mitte des Oxydpulvers sich befand. Die Konvergenztemperatur, die Temperatur, die sich nach längerem Erhitzen einstellt, wurde so gewählt, daß sie 100 bis 200° über der Temperatur der zu erwartenden Verzögerung lag.

Bestimmt man für Co_3O_4 in der beschriebenen Weise eine Erhitzungskurve, so findet man eine Kurve der Form 1 (Fig. 1).

Zwischen den Temperaturen a und b verläuft die Sauerstoffabgabe. Nachdem diese bei der Temperatur b beendet ist, steigt dieselbe wieder schneller an. Kurven dieses Typus erhält man beim Erhitzen von Co_3O_4 verschiedener Herstellungsweisen. Es ist ziemlich gleichgültig, ob man das Co_3O_4 aus Nitrat oder Carbonat bei 450° darstellt. Auch ein Oxydoxydul, welches sich beim Verglimmen von pyrophorischem CoO , hergestellt durch Erhitzen von Kobaltcarbonat im Stickstoffstrom bei 300° , bildet, verhält sich ganz ähnlich. Erhitzt man Co_2O_3 , so wandelt es sich schon weit unterhalb

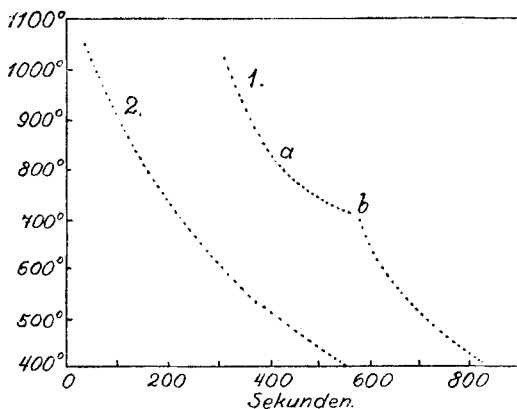
der Temperatur a unter Abgabe eines Teils seines Sauerstoffs in Co_3O_4 um. Die diesen Vorgang begleitende Wärmeabsorption beeinflusst aber bei den hier zu beobachtenden Temperaturen nicht die Krüm-



1. Erhitzungskurve von Co_3O_4 { unabhängig der Herstellungsweise
und des Erhitzungsgases.
2. „ „ „ CoO in O_2 .

Fig. 1.

mung der Erhitzungskurve. Läßt man das oberhalb der Temperatur b erhitzte Oxydoxydul im Sauerstoff abkühlen, so erhält man Abkühlungskurven von der Form 1 (Fig. 2).



1. Abkühlungskurve von CoO in O_2 .
2. „ „ „ CoO in N_2 und CO_2 .

Fig. 2.

Zwischen den Temperaturen a und b nimmt hier das Oxydul Sauerstoff unter Bildung von Oxydoxydul auf, und zwar ist gleich nach dem Überschreiten der Gleichgewichtstemperatur die Menge

des aufgenommenen Sauerstoffs gering und erreicht erst 100 bis 200° tiefer ihren maximalen Betrag, wie aus den Abkühlungskurven zu entnehmen ist. Läßt man die Abkühlung des CoO aber in CO_2 oder N_2 vor sich gehen, so kann die Rückbildung des Co_3O_4 natürlich nicht eintreten, und man erhält Abkühlungskurven der Form 2 (Fig. 2), auf der sich keine Verzögerung findet. Bei der Abkühlung vom CoO in O_2 findet also eine Verzögerung der Abkühlung innerhalb eines Temperaturintervalls von 50 bis 150° statt, und zwar ist die in der Zeiteinheit absorbierte Menge des Sauerstoffs zu Beginn nur sehr gering, der Knick bei a wird bei Darstellung der Kurve in vergrößertem Maßstabe deutlicher, zu Ende des Intervalls ist er am größten, so daß sich hier ein Effekt ausbildet, der einem Haltepunkt ähnelt. Läßt man die Abkühlung des Oxyduls aber in Luft vor sich gehen, so ist die mit der Oxydation verbundene Wärmeentwicklung sehr viel geringer. Der Knick bei a ist dann nicht zu finden, und die haltepunktsähnliche Verzögerung bei b ist nur in besonders günstigen Fällen gerade zu merken. Die Verzögerung der Oxydation in Luft ist offenbar auf die Bildung eines Polsters von Stickstoff am CoO zurückzuführen. Beim Erhitzen im O_2 -Strom von CoO , dargestellt aus Kobaltocarbonat durch Erhitzen im CO_2 bei etwa 500°, erhält man Kurven des Typus 2 (Fig. 1). Von etwa 450° an ist diese Erhitzungskurve konvex zur Zeitachse gekrümmt, während sonst die Erhitzungskurven eine konkave Krümmung zeigen. Diese konvexe Krümmung ist auf die Oxydation des CoO zurückzuführen. Daß sich eine nicht unbeträchtliche Menge von Co_3O_4 während der Erhitzung bis etwa 900° gebildet hat, ist aus dem Auftreten der haltepunktsähnlichen Verzögerung zwischen den Temperaturen a und b zu ersehen. Allerdings ist die Oxydation nicht vollständig, denn sonst müßte die Zeitdauer der Verzögerung zwischen a und b sehr viel erheblicher sein.

Man kann sich also aus den Erhitzungs- und Abkühlungskurven der Kobaltoxyde über ihre Dissoziation und Oxydation ein Bild machen. Würde man diese Versuche bei verschiedenen Drucken ausführen, so könnte man auf diesem Wege zur Feststellung der Temperaturdruckkurven gelangen, welche die betreffenden Gleichgewichte beschreiben. Dieses Verfahren ist auch zur Feststellung gewisser Unterschiede hinsichtlich der Oxydation und Dissoziation verschiedener Präparate von CoO , Co_3O_4 und Co_2O_3 sehr geeignet. Hierüber geben folgende Tabellen Aufschluß.

Tabelle I.

CoO, durch Glühen vom Carbonat in N₂ bei etwa 600° hergestellt.

Erhitzung						
Versuchsnummer	Gas	Kurventypus	Haltepunkt-ähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Mittelwert der Bestimmungen	Konvergenztemperatur
1	Luft	2, Fig. 1	934—946°	940°	938°	ca. 1150°
2	O ₂	2, Fig. 1	930—942°	936°		ca. 1200°
Abkühlung						
1	Luft	1, Fig. 2	ca. 812—723°			
2	O ₂	1, Fig. 2	819—666°			

Tabelle II.

Co₃O₄, durch Erhitzung des Carbonats bei 450° hergestellt.

Erhitzung						
Versuchsnummer	Gas	Kurventypus	Haltepunkt-ähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Mittelwert der Bestimmungen	Konvergenztemperatur
1	N ₂	1, Fig. 1	918—923°	922.5°	922°	ca. 1100°
2	N ₂	1, Fig. 1	916—926°	921°		ca. 1000°
3	CO ₂	1, Fig. 1	917—923°	920°		ca. 1100°
4	Luft	1, Fig. 1	921—925°	923°		ca. 1000°
5	O ₂	1, Fig. 1	913—935°	924°		ca. 1150°
Abkühlung						
5	O ₂	1, Fig. 2	806—745°			
6	O ₂	1, Fig. 2	807—706°			

Tabelle III.

Co₃O₄, durch selbständige Oxydation von pyrophorischem CoO an der Luft hergestellt.

Erhitzung				
Gas	Kurventypus	Haltepunktähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Konvergenztemperatur
N ₂	1, Fig. 1	909—915°	912°	ca. 1100°

Tabelle IV.

Co₃O₄, durch Erhitzung des Nitrats bei 450° hergestellt.

Erhitzung						
Versuchsnummer	Gas	Kurventypus	Haltepunkt-ähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Mittelwert der Bestimmungen	Konvergenztemperatur
1	N ₂	1, Fig. 1	950—958°	954°	952°	ca. 1150°
2	N ₂	1, Fig. 1	953—957°	955°		ca. 1050°
3	Luft	1, Fig. 1	946°	946°		ca. 1200°

Tabelle V.

 Co_3O_4 , durch O_2 -Abgabe bei Erhitzung von Co_2O_3 hergestellt.

Erhitzung						
Versuchsnummer	Gas	Kurventypus	Haltepunkt-ähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Mittelwert der Bestimmungen	Konvergenztemperatur
1	N ₂	1, Fig. 1	898—913°	905.5°	906°	ca. 1050°
2	N ₂	1, Fig. 1	893—903°	898°		ca. 1050°
3	CO ₂	1, Fig. 1	904—914°	909°		ca. 1050°
4	Luft	1, Fig. 1	893—913°	903°		ca. 1050°
5	O ₂	1, Fig. 1	910—920°	915°		ca. 1050°
Abkühlung						
5	O ₂	1, Fig. 2	796—758°			

Tabelle VI.

Wirkung der Erhitzungsdauer auf die Geschwindigkeit der Dissoziation und Oxydation. Präparat = Tab. I.

Gas	Kurventypus	Erhitzungsdauer in N_2 bei 800°	Haltepunkt-ähnliches Intervall	Mittelpunkt des Intervalls	Konvergenztemperatur
Luft	1, Fig. 1	0 Min.	934—946°	940°	ca. 1150°
Luft	1, Fig. 1	15 Min.	941—951°	946°	ca. 1000°
O_2	2, Fig. 1	0 Min.	930—942°	936°	ca. 1200°
O_2	2, Fig. 1	15 Min.	951°	951°	ca. 1050°
O_2	1, Fig. 1	30 Min.	959°	959°	ca. 1000°

Die Temperaturen der Mittelpunkte des Verzögerungsintervalls werden nur dann mit den Gleichgewichtstemperaturen zusammenfallen, wenn die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion so groß ist, daß in jedem Augenblick das Gleichgewicht besteht. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so wird die Mittelpunktstemperatur des Intervalls bei der Erhitzung zu hoch und bei der Abkühlung zu niedrig gefunden werden. Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß die Mittelpunktstemperatur beim Erhitzen um so höher liegt, je kompakter das betreffende Oxyd war. So ist das Co_3O_4 , hergestellt aus Nitrat bei 450°, kompakter als das Co_3O_4 aus Carbonat bei 450°. Dementsprechend findet man für jenes den Mittelpunkt des Intervalls zu 952°, während für dieses 922° gefunden wird. Oder das, bei der Erhitzung im Sauerstoff von dem bei 600° aus Carbonat dargestellten CoO , gebildete Co_3O_4 zeigt eine Mittelpunktstemperatur des Intervalls von 938°, während das aus Carbonat bei 450° dargestellte Co_3O_4 922° zeigt. Man darf also sagen, daß je stärker die

Sinterung oder Feuerschwindung des Präparates war, desto geringer ist seine Dissoziations- und Oxydationsgeschwindigkeit. Die Wirkung der Zeitdauer der Erhitzung von CoO in Stickstoff bei 800° wird durch die Tabelle VI erläutert. Je länger das CoO zuvor in N_2 erhitzt wurde, um so höher liegt die Temperatur des Intervallmittelpunktes, wenn das CoO nochmals in O_2 oder in Luft erhitzt wird. Der Einfluß der Feuerschwindung auf die Geschwindigkeit der Oxydation tritt hier auch deutlich hervor, indem schon nach einer Erhitzung während 30 Minuten in Stickstoff die Kurve, die die nachfolgende Erhitzung des CoO in O_2 darstellt, keine Konvexität gegen die Zeitachse zeigt (Form 2, Fig. 1), sondern einen ganz normalen Verlauf (Form 1, Fig. 1).

FOOTE und SMITH¹ haben die Dissoziationsdrucke des Co_3O_4 in Abhängigkeit von der Temperatur nach der statischen Methode verfolgt. Interpoliert man aus ihrer Kurve für den Druck von 750 mm (der Barometerstand, unter dem meine Versuche ausgeführt wurden) die Gleichgewichtstemperatur, so erhält man dieselbe zu 965° . Wahrscheinlich haben Foote und Smith ihre Bestimmungen von tieferen Temperaturen ausgehend zu höheren hin fortgesetzt; sie haben also wahrscheinlich ihr Co_3O_4 viele Stunden lang höheren Temperaturen ausgesetzt, so daß sich ihre Dissoziationsdrucke auf ein sehr kompaktes Co_3O_4 beziehen. Mit der von ihnen für den Druck von 750 mm gefundenen Gleichgewichtstemperatur von 965° ist daher die von mir gefundene höchste Temperatur von 959° zu vergleichen, die sich auf das kompakteste von mir untersuchte Co_3O_4 bezieht. Bei längerem Erhitzen des CoO wird diese Temperatur wohl noch ein wenig steigen.

Man gelangt also auf zwei verschiedenen von einander ganz unabhängigen Wegen zu demselben Resultat.

Ich möchte Herrn Professor G. TAMMANN meinen ergebensten Dank für seine wertvollen Ratschläge aussprechen.

¹ *J. amer. chem. Soc.* **30**, 1347.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, im März 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1916.
