

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ XL

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАКИСИ КОВАЛЬТА ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ОКИСИ КОВАЛЬТА В ВАКУУМЕ

*А. И. Вулих, Д. А. Пахомов, С. А. Кутюлин
и Н. А. Друзь*

Закись кобальта имеет важное значение в технологии получения технических и реактивных соединений кобальта, а также применяется непосредственно в качестве катализатора, компонента пигментов, специальных стекол и керамики [1-3]. В литературе описаны методы получения закиси кобальта путем термического разложения нитрата, сульфата, карбоната, гидрата закиси кобальта, окиси и закиси-окиси кобальта [1, 3-27]. Наибольший интерес представляет получение закиси кобальта из высших окислов, являющихся основными техническими кобальтовыми продуктами. Этот процесс особенно важен для получения солей двухвалентного кобальта или чистых окислов кобальта, выделяемых из растворов кобальтовых солей. Для растворения высших окислов кобальта в кислотах требуется присутствие восстановителя (например, формальдегид, метиловый спирт). При взаимодействии Co_2O_3 или Co_3O_4 с соляной кислотой в отсутствие более сильного восстановителя происходит окисление хлористого водорода с образованием хлора. В то же время закись кобальта, обладающая отчетливыми основными свойствами, легко растворяется в кислотах по типу реакции нейтрализации:



По литературным данным, окись кобальта $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $250\text{--}280^\circ$ переходит в Co_3O_4 . Закись-окись выше 900° отщепляет кислород, переходя в CoO [1, 3-16, 22-25]. Для реакции $\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CoO} + 0.5 \text{O}_2$ (при протекании ее на воздухе) указываются в различных источниках температуры от 850 до 1100° .

Согласно данным работы [22], равновесное давление O_2 над Co_3O_4 при 700° равно 0.5 мм, при 800° — 7.5 мм, при 850° — 27 мм, при 900° — 86.5 мм. Зависимость давления кислорода над Co_3O_4 от температуры имеет вид

$$\lg P_{\text{O}_2}^{1/2} = -8482T^{-1} + 6.82.$$

Давление O_2 , равное парциальному давлению кислорода в воздухе (160 мм рт. ст., или 0.21 ат), достигается, согласно этой формуле, при 912° . Эта температура и должна быть принята в качестве температуры разложения Co_3O_4 на воздухе, что подтверждается также данными работы [24], где рекомендована температура 910° . В ранней работе [11] указана несколько более низкая температура (905°); в работах [13, 16] разложение Co_3O_4 достигалось выше 900° , в работе [26] при 950° (в токе углекислоты). При термографировании Co_3O_4 на воздухе [23] диссоциация происходила в интервале температур $770\text{--}920^\circ$.

Описаны также следующие методы получения закиси кобальта из высших окислов; нагревание стехиометрической смеси $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}$ при $400\text{--}600^\circ$ [20], нагревание смеси Co_3O_4 с $2\text{--}3\%$ С при 900° [18], нагревание Co_2O_3 в токе водорода при $250\text{--}350^\circ$ [22], в токе метана при 450° [19], в токе аммиака при 400° [21], нагревание Co_3O_4 в расплаве хлорида калия при 1100° [17].

Во всех случаях охлаждение полученной закиси кобальта должно происходить в отсутствие воздуха (инертная атмосфера или вакуум), так как в противном случае закись кобальта, проходя при охлаждении температурную область устойчивости высших окислов, превращается в Co_3O_4 и Co_2O_3 .

Разложение Co_3O_4 в вакууме было, по-видимому, впервые описано в работе [10], где было отмечено при $t > 800^\circ$ образование наряду с CoO также и металлического кобальта. Однако в работе [11] было установлено, что продуктом диссоциации при температурах до 1100° является лишь закись кобальта. Прочность этого соединения подтвердили и измерения равновесного давления кислорода над CoO при 1000° , которое оказалось равным $3.36 \cdot 10^{-12}$ ат [27]. Тем не менее образование некоторого количества металлического кобальта в отдельных опытах наблюдалось и нами. Авторы работы [11] нашли, что равновесное давление кислорода над Co_3O_4 , равное 1 ат, достигается при 970° , что точно соответствует значению, вычисленному по данным работы [22]. Диссоциация Co_3O_4 с образованием CoO изучалась в работе [11] в вакууме при $970\text{--}1100^\circ$, т. е. в области температур, где разложение Co_3O_4 протекает интенсивно и нацело даже при повышенном давлении кислорода. В работе [15] разложение Co_3O_4 проводилось при остаточном давлении $50\text{--}120$ мм рт. ст. и температуре $878\text{--}880^\circ$. При этих условиях количественное превращение $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ достигалось в течение $4\text{--}14$ суток. В более поздней работе [21] разложение высших окислов кобальта в вакууме исследовалось при весьма высокой температуре (1200°).

В работе [15] отмечается, что полученная в вакууме закись кобальта при обычных условиях сорбирует кислород воздуха, но образования высших окислов при этом не происходит.

Задачей настоящей работы было исследование процесса диссоциации Co_3O_4 в вакууме с целью определения оптимальных условий технического осуществления этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами были окись кобальта «техническая» марки КО-1 (ЦМТУ 2144—49), содержащая 74% Co_3O_4 и 26% CoO , и окись кобальта квалификации ч. д. а. без никеля (ГОСТ 4467—48), представляющая закись-окись кобальта Co_2O_3 . Необходимо отметить, что указанная в ЦМТУ 2144—49 и ГОСТ 4467—48 [28, 29] формула Co_2O_3 не соответствует химическому составу продуктов, которые вообще не содержат этого соединения. Помимо данных рентгенофазового и химического фазового анализа, которыми фаза Co_2O_3 в исходных веществах не была обнаружена, этот вывод подтверждается и величиной потери в весе образцов, выдержанных при 400° : изменение веса не превышало 1% (что должно быть отнесено на счет сорбированных влаги и кислорода), тогда как превращению $\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ соответствует уменьшение веса минимально на 3% . Изменения цвета материалов (черный) также не наблюдалось.

Для опытов использовали горизонтальную кварцевую реторту с никромовым нагревателем. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой и регулировали потенциометром ЭПД-12. Вакуум создавали фор-вакуумным насосом ВН-461 и измеряли манометром Мак-Леода и вакууметром ВТ-2А.

Навеску окиси кобальта (10—15 г) в фарфоровой лодочке помещали в реторту таким образом, чтобы спай термопары находился над материалом, в 3—5 мм от его поверхности.

Исходные вещества и продукты их вакуум-термической обработки подвергали фазовому химическому и рентгенофазовому анализам. Для нескольких образцов были сняты также инфракрасные спектры.

Метод химического фазового анализа, заимствованный из работы [3], заключался в обработке пробы избытком 10 м. уксусной кислоты при кипячении. При этом закись кобальта CoO полностью растворяется, тогда как высшие окислы остаются нерастворенными и определяются взвешиванием высушенного остатка. Проверка этого метода показала его высокую точность (± 0.1 абс. %) и чувствительность (0.1 абс. %).

Рентгенофазовый анализ проводился в камере РКД диаметром 57.3 мм с неотфильтрованным кобальтовым излучением K_{α} . Инфракрасные спектры образцов были получены на спектрометре UR-10. Образцы для съемки готовили методом прессования в бромиде калия (3 мг вещества в 800 мг KBr). Кроме того, о результатах процесса судили по изменению веса образцов и фиксировали изменение остаточного давления в ходе опытов.

Результаты опытов по разложению Co_3O_4 (квалификации ч. д. а.) при различных температурах представлены в таблице и на рис. 1.

Результаты опытов по разложению Co_3O_4 в вакууме при различной температуре процесса

Продолжительность выдержки при заданной температуре 2 часа, номинальное остаточное давление 0.1 мм рт. ст., охлаждение в вакууме

№ опыта	Температура (°C)	Максимальная величина остаточного давления (мм рт. ст.)	Потеря в весе образца (%)	Состав продукта		Цвет продукта
				содержание CoO по химическому фазовому анализу (%)	по рентгенофазовому анализу	
1	600	0.2	1.2	0	Co_3O_4	Черный
2	700	0.2	1.5	9.5	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$	Черный
3	750	0.5	4.8	53.5	$\text{CoO} + \text{Co}_3\text{O}_4$	Темно-серый
4	800	0.8	6.5	79.4	$\text{CoO} + \text{Co}_3\text{O}_4$	Темно-серо-зеленый
5	820	1.0	7.5	93.1	$\text{CoO} + \text{Co}_3\text{O}_4$	Темно-серо-зеленый
6	840	1.2	8.2	99.5	CoO	} Серо-зеленый
7	850	1.3	8.7	99.9	$\text{CoO} + \text{следы } \beta\text{-Co}$	
8	900	1.5	8.8	99.7	$\text{CoO} + \text{следы } \beta\text{-Co}$	
9	960	1.5	9.3	99.7	$\text{CoO} + \text{следы } \beta\text{-Co}$	

Остаточное давление при непрерывном откачивании поддерживалось на уровне 0.1—0.15 мм рт. ст. при отсутствии выделения газов из материала, но существенно повышалось при диссоциации окиси кобальта. На рис. 2 представлено сопряженное изменение температуры и остаточного давления во времени для опыта № 7 (см. таблицу). Первое небольшое повышение остаточного давления соответствует потере сорбированной влаги и кислорода. Заметная диссоциация Co_3O_4 начинается при 700° и достигает максимума при 840—850°. Последующее уменьшение давления до исходного уровня свидетельствовало о завершении процесса.

Уменьшение веса образцов, соответствующее стадии диссоциации окиси кобальта, составляет в опытах, где было достигнуто количественное раз-

ложение, от 7 до 8% (за вычетом потери в весе, обусловленной удалением физически сорбированных газов). Некоторое превышение фактической убыли в весе над расчетной (6.7% по реакции $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + 0.5 \text{O}_2$)

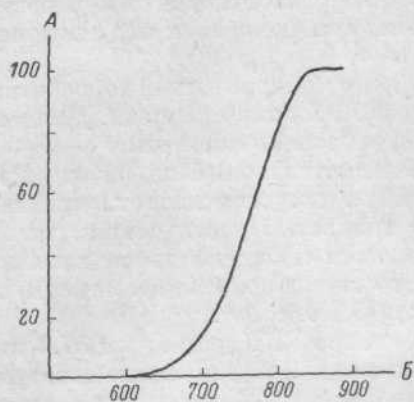


Рис. 1. Зависимость степени превращения $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ в вакууме от температуры.

Остаточное давление 0.1 мм рт. ст., выдержка 2 часа, охлаждение в вакууме. А — содержание CoO в полученном образце (вес. %), Б — температура ($^{\circ}\text{C}$).

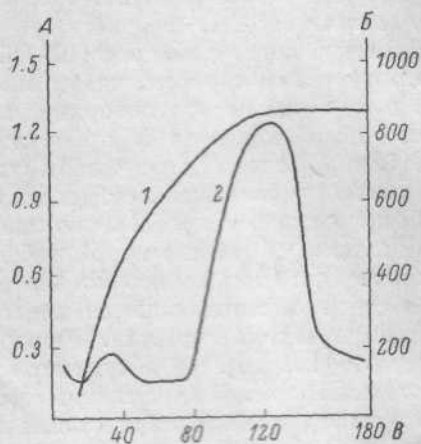


Рис. 2. Изменение температуры (1) и остаточного давления (2) в процессе разложения Co_3O_4 .

А — остаточное давление (мм рт. ст.), Б — температура ($^{\circ}\text{C}$), В — время от начала нагрева и откачивания (мин.).

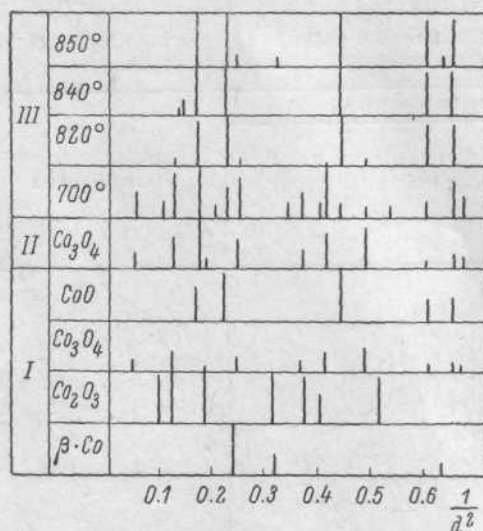


Рис. 3. Штрихдиаграмма окислов кобальта. I — стандарты, II — исходная окись, III — образцы.

может быть объяснено либо механическими потерями, либо более глубоким разложением окисла.

Цвет полученных продуктов также может служить характеристикой степени превращения. Заметное различие между цветом чистой закиси кобальта и образцов, содержащих примесь Co_3O_4 , наблюдалось уже при содержании последней 3—5%.

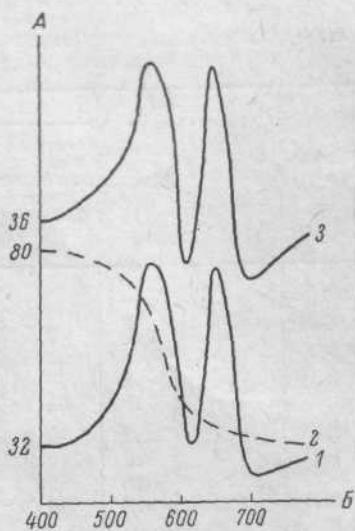


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения окислов кобальта.

А — степень поглощения (%), Б — частота (см^{-1}). 1 — исходный окисел (Co_2O_3); 2 — образец, выдержанный при 0.1 мм рт. ст. и 850° в течение 2 часов и охлажденный в вакууме (CoO); 3 — аналогичный образец, охлажденный на воздухе.

В аналогичных опытах с технической окисью кобальта были получены вполне сходные результаты.

Результаты рентгенофазового и инфракрасного спектроскопического анализа отдельных образцов представлены на рис. 3 и 4. На штрихдиаграмме (рис. 3) для образцов, выдержанных в вакууме при 850° и выше, отмечается присутствие металлического кобальта. Инфракрасные спектры поглощения исходной окиси кобальта (Co_2O_3) и окиси, полученной в результате охлаждения CoO от 850° до комнатной температуры на воздухе, вполне идентичны, что свидетельствует о полной обратимости процесса диссоциации окиси кобальта. Этот вывод подтверждается также результатами химического фазового анализа и изменением веса образцов CoO , охлажденных на воздухе (99—100% Co_2O_3 , вес на $1.5 \pm 0.5\%$ меньше веса исходной окиси кобальта ч. д. а.).

Были проведены также опыты, в которых исходную окись кобальта нагревали на воздухе для превращения в закись, а охлаждение продукта диссоциации проводили в вакууме с целью предотвращения окисления CoO в процессе охлаждения. Количественное разложение не было достигнуто длительной выдержкой при 900° , но при 960° диссоциация прошла до конца в течение 1 часа.

Обсуждение результатов

Нагревание Co_2O_3 в вакууме (остаточное давление 0.1—1 мм рт. ст.) позволяет понизить температуру процесса разложения примерно на 100° по сравнению с нагреванием на воздухе (при равном времени выдержки). Оптимальные условия проведения процесса диссоциации при данном разрежении — 850° и выдержка в течение 2 часов. Временное повышение давления откачиваемого газа во время диссоциации окисла в вакууме может быть использовано для контроля процесса, а также для изучения кинетики разложения. По-видимому, применение более глубокого разрежения (что позволило бы соответственно понизить температуру процесса) нецелесообразно, поскольку объем откачиваемого газа обратно пропорционален величине остаточного давления. В производственных условиях представляется более выгодным удалить основную часть выделяющегося кислорода при неглубоком разрежении или даже без разрежения, соответственно повысив температуру до 900 — 950° , но окончательное разложение и охлаждение продукта производить при остаточном давлении 0.1—0.5 мм рт. ст.

Сопоставление полученных результатов с данными работ [11, 15, 22] показывает, что достаточно интенсивное разложение Co_2O_3 , завершающееся в течение 1—2 часов, достигается в том случае, если давление кислорода над окислом на 1—2 порядка ниже равновесного. В первом приближении зависимость времени разложения от температуры и давления кислорода может быть представлена формулой

$$\lg \tau = \lg P + \frac{1000 - t^0}{40} \quad (\text{при } P < P_{\text{равн.}}),$$

где τ — продолжительность процесса (час), P — давление кислорода (ат), t^0 — температура процесса ($^\circ\text{C}$).

Заслуживает особого исследования обнаруженное нами (вслед за авторами работы [10]) образование следов металлического кобальта, что, по-видимому, не может быть вызвано независимой диссоциацией образовавшегося CoO , но может находиться в связи с механизмом разложения Co_2O_3 , практически не изученным.

Выводы

Количественное превращение $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ достигается при диссоциации Co_3O_4 в вакууме при остаточном давлении 0.1—1 мм рт. ст. и температуре 850° в течение 2 часов. Те же результаты могут быть получены разложением Co_3O_4 на воздухе при 950° и охлаждении продукта диссоциации в вакууме. Отмечено образование следов фазы β -кобальта при разложении Co_3O_4 в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин, Н. В. Гудима. Кобальт. Изд. АН СССР, М.—Л. (1949). — [2] Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. Химия и технология пигментов. Госхимиздат, Л. 3-е изд., 551 (1960). — [3] Cobalt, its Chemistry, Metallurgy and Uses. Ed. by R. Young, N. Y.—London, 78, 394 (1960). — [4] Техническая энциклопедия. 2-е изд., т. 10, 402 (1938). — [5] Н. Г. Ключников. Руководство по неорганическому синтезу. Госхимиздат, М.—Л., 116 (1953). — [6] П. Решу. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 10 Aufl. Band II, Leipzig, 348 (1959). — [7] Gmelin-Handbuch der anorg. Ch., SN58, Teil A, 8, Auflage (1961). — [8] Краткая химическая энциклопедия, т. 2, 618 (1963). — [9] P. Pascal, Nouveau traite Chim. minerale, XVII, 285 (1963). — [10] T. W. Richards, G. P. Baxter, Chem. News, 81, 125 (1900). — [11] H. W. Foote, E. K. Smith, J. Am. Chem. Soc., 30, 1344 (1908). — [12] W. Blitz, Z. phys. Ch., 67, 570 (1909). — [13] J. A. Hedvall, Z. anorg. Ch., 86, 204 (1914). — [14] G. Natta, M. Strada, Gazz. Chim. ital., 58, 419 (1928). — [15] M. Le Blanc, E. Möbius, Z. phys. Ch., 142, 151 (1929). — [16] A. K. Bose, D. P. Raychandhuri, Sci. a. Cult., 3, 246 (1937). — [17] J. A. Hedvall, L. L. Leffler, Z. anorg. Ch., 234, 235 (1937). — [18] S. S. Bhatnagar, B. Prakash, M. A. Quyyum, J. Indian Chem. Soc., 18, 540 (1941). — [19] J. Racine, C. r., 220, 823 (1945). — [20] J. W. Hickman, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 171, 306 (1946). — [21] М. Гоёх, C. r., 227, 193 (1948). — [22] Г. И. Чуфаров, М. Г. Журавлев, Е. П. Татиевская, ДАН СССР, 73, 1209 (1950). — [23] Т. М. Овчинникова, Э. Ш. Иоффе, А. Л. Ротинян, ДАН СССР, 100, 469 (1955). — [24] В. И. Смирнов, М. А. Абдеев, Изв. АН КазССР, Сер. горного дела, 1, 97 (1957). — [25] А. Н. Кузнецов, А. А. Шестопалова, Н. Ф. Кулиш, ЖФХ, 32, 73 (1958). — [26] J. Amiel, M. Figlarz, G. Vugeas, C. r., 259, 3512 (1964). — [27] Z. Shibata, I. Mori, Z. anorg. Ch., 212, 305 (1938). — [28] Химические товары (справочник). 2-е изд., т. 1, 176 (1961). — [29] Справочник по цветным и редким металлам. Госхимиздат, М., 247 (1962).

Поступило в Редакцию
25 октября 1965 г.