

DIE KRISTALLUMWANDLUNG DES KOBALTS

G.-M. SCHWAB und W. LUDWIG

Phys.-Chem. Institut der Universität, München, Deutschland

Bei der α - β -Umwandlung des Kobalts, dem Übergang der hexagonalen in die kubisch dichteste Kugelpackung, handelt es sich um eine relativ selten auftretende Umwandlungsart, das sogenannte "Umklappen" ("turn-over" transition), bei dem sich der Übergang in die andere Gitterstruktur nicht allmählich und längs einer Phasengrenze vollzieht, sondern im gesamten Kristall oder zumindest größeren Kristallbereichen spontan erfolgt. Ein solcher Vorgang ist naturgemäß nur dann möglich, wenn die Strukturänderung durch ein Gleiten von bestimmten Gitterebenen erreicht werden kann. Beim Kobalt ist diese Voraussetzung gegeben, und zwar ist durch eine Verschiebung der dichtest gepackten Ebenen gegeneinander der Übergang zwischen hexagonaler und kubischer Kugelpackung denkbar. Trotz zahlreicher veröffentlichter Arbeiten über das Verhalten des Kobalts erschien es angebracht—auch im Zusammenhang mit eigenen Arbeiten am Kaliumdichromat und an der Korksäure, die in dieser Hinsicht anlogische Eigenschaften besitzen—, weitere Untersuchungen daran vorzunehmen.

Die zunächst auffallende Eigenart der Kobaltumwandlung ist ihre starke Verzögerung, die selbst bei Präparaten von außerordentlicher Reinheit beobachtet werden kann. Sie ist die Ursache dafür, daß die nach den üblichen Verfahren hergestellten Präparate im allgemeinen nicht aus einer reinen Modifikation bestehen oder sich doch zumindest nach einer einmaligen Umwandlung nicht wieder vollständig in die bei Zimmertemperatur stabile hexagonale Form zurückverwandeln. Diese Erscheinungen gaben sogar immer wieder dazu Anlaß, einmal die rein kubische, ein andermal die rein hexagonale Form in ihrer Existenz als thermodynamisch stabile Modifikation anzuzweifeln, da infolge des Zusammenfallens hexagonaler und kubischer Röntgenreflexe die gemessenen Intensitätsverhältnisse von den für die reinen Modifikationen berechneten abwichen.

Die Darstellung von reinem, pulverförmigem, hexagonalem Kobalt, das zuerst untersucht wurde, erfolgte durch Reduktion von Kobaltoxyd bzw. -formiat. Aus den erwähnten Gründen mußten dazu gewisse Bedingungen eingehalten werden. Es zeigte sich, daß man die reine α -Form erhält, wenn man die Hauptreduktion durch langsames Erwärmen auf höchstens 300° im Wasserstoffstrom durchführt. Zum Schluß kann dann zur ev. Vervollständigung der Reduktion noch bis 400° aufgeheizt werden.

Von solchen Präparaten wurden unter Wasserstoffatmosphäre zwischen Zimmertemperatur und ca. 800° bei schrittweisem Aufheizen (bzw. Abkühlen) Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Eine Umwandlung dieses sehr feinen Pulvers (Röntgenlinien diffus) war erst oberhalb etwa 600° feststellbar und erst knapp unterhalb 800° vollständig. Innerhalb dieses Bereiches nahm die Intensität der kubischen Reflexe (relativ zu den hexagonalen) entsprechend der schrittweisen Erhöhung der Temperatur von Aufnahme

zu Aufnahme ebenfalls schrittweise zu. Dabei spielte die Geschwindigkeit des Aufheizens keine Rolle. Wiederholte man nach einigen Stunden eine Aufnahme, die hexagonale und kubische Reflexe zeigte, bei derselben Temperatur, ohne zwischendurch die Temperatur verändert zu haben, so blieben die Intensitätsverhältnisse der kubischen zu den hexagonalen Reflexen unverändert. Beim Abkühlen—die Geschwindigkeit war hier ebenfalls ohne Einfluß—erfolgte keine feststellbare Rückbildung hexagonaler Form. Die Umwandlung eines pulverförmigen Präparates vollzieht sich also so, als ob die einzelnen Kriställchen eine verschieden große Hemmung zu Überwinden hätten. Da es sich um ein sehr reines Kobalt handelte, konnte diese Erscheinung nur dann auf Verunreinigungen zurückgeführt werden, wenn man annahm, daß schon geringste Mengen wirksam sind. Andererseits schien es möglich, daß die Kristallgröße bzw. Gitterstörungen einen Einfluß auf die Umwandlung haben könnten.

Um eine sichere Entscheidung fällen zu können, war es notwendig, kompakte Präparate von reinem α -Kobalt in einer für Debye-Scherrer-Aufnahmen geeigneten Form herzustellen. Dazu wurde dünner Platindraht mit einer genügend dicken Schicht von Kobalt auf elektrolytischem Wege überzogen, so daß unmittelbar aufnahmefähige zylindrische Präparate erhalten wurden. Zur Abscheidung der reinen hexagonalen Modifikation müssen auch hier bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Insbesondere darf der pH-Wert eine untere, die Stromdichte eine obere Grenze nicht überschreiten. Die erhaltenen Präparate wiesen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Textur auf. Hauptsächlich wurden zwei Texturen erhalten. Bei der einen (I) lag die Fläche (10 $\bar{1}$ 0) parallel zur Zylinderachse des Präparats und damit senkrecht zur Feldlinienrichtung (Feldlinientextur), während außerdem die hexagonale Hauptachse eine stark bevorzugte Lage parallel zur Zylinderachse einnahm (wahrscheinlich infolge Strömung im Kathodenfilm). Bei der zweiten Textur war es gerade umgekehrt, hier lag die hexagonale Hauptachse senkrecht (Feldlinien senkrecht zu (0001)) und die 10 $\bar{1}$ 0-Richtung parallel zur Zylinderachse. Die Textur II wurde nur bei Verwendung von reinster, gesättigter Kobaltsulfatlösung als Elektrolyt erhalten, während sich Präparate der Textur I in mehr oder weniger ausgeprägter Form aus den verschiedensten Elektrolyten niederschlugen.

Die Untersuchung solcher Proben, die aus Elektrolyten verschiedener Zusammensetzung und unter verschiedenen sonstigen erhalten worden sind, wurden auf die gleiche Weise wie die Pulverpräparate in einer Seemann-Hochtemperaturkammer unter reinem Wasserstoff während jeweils eines Umwandlungszyklus aufgenommen. Auch dabei erfolgte die Umwandlung beim Aufheizen und beim Abkühlen nicht sofort vollständig bei einer bestimmten Temperatur. Die vorhandene Menge neu gebildeter Modifikation nahm stetig mit steigender, bzw. fallender Temperatur zu. Dabei konnte die vollständige Umwandlung in die kubische Form, wenn bis 800° aufgeheizt wurde, immer erreicht werden, die vollständige Rückverwandlung erfolgte jedoch nur bei einigen Präparaten, die unter ganz bestimmten Bedingungen hergestellt worden waren. Eine sehr auffällige Erscheinung war die außerordentliche Kristallvergrößerung, die sich häufig während der Umwandlung vollzog. Sie betrug immer mehrere Zehnerpotenzen,

so daß aus homogenen Debye-Scherrer-Linien, die häufig wegen der ursprünglichen Kleinheit der Kristalle sogar schwach diffus waren, nur noch eine mehr oder weniger große Anzahl voneinander getrennter Schwärzungspunkte auf dem Röntgenfilm erschienen. Diese Kristallvergrößerung erfolgte ausschließlich bei Präparaten, die sich relativ leicht umwandelten, d.h. beim Aufheizen mindestens zwischen 500 und 550° in die reine kubische Form übergangen, bei diesen aber ausnahmslos. Dabei erfolgte die Vergrößerung unmittelbar mit der Umwandlung. Hatte sich ein solches Präparat bei etwa 500° zum Teil umgewandelt, so waren die hexagonalen Reflexe nämlich noch homogen und, abgesehen von der geringeren Intensität, gegenüber den Aufnahmen bei niedrigerer Temperatur, überhaupt unverändert (z.B. Textur, Diffusität). Die daneben auftretenden kubischen Reflexe bestanden jedoch nur aus einzelnen Schwärzungsflecken. Die grobkristallinen Präparate zeigen nach der Rückverwandlung in die bei Zimmertemperatur beständige Form keine Textur mehr, ganz gleichgültig was für eine Orientierung vorher vorgelegen hat und wie stark sie ausgeprägt gewesen ist.

Wie erwähnt, wiesen die verschiedenen Elektrolytkobaltpräparate erhebliche Unterschiede in der Leichtigkeit (U.L.), mit der die Umwandlung erfolgte, auf, gemessen daran, bei welcher Temperatur die Umwandlung vollständig war und wie weitgehend sich die Rückverwandlung beim Abkühlen vollzog. Die Präparate mit der größten U.L. wurden aus Kobaltsulfatelektrolyten—besonders bei Gegenwart von Ammonium- oder Acetationen—erhalten. Verwendet wurden stets Elektrolyte mit hoher Co-Konzentration, i. a. gesättigte Lösungen, da ein möglichst gleichmäßiger und fest haftender Überzug notwendig war und Fremdinhibitoren tunlichst vermieden werden mußten. Die aus reiner Kobaltsulfatlösung, Ammoniumkobaltsulfat-Lösung und Kobaltsulfatlösung mit einem Zusatz von $\frac{1}{4}$ der Kobaltmenge an Kobalacetat erhaltenen Präparate wandelten sich alle zwischen 500 und 550° vollständig um. Während jedoch die Präparate aus den letzten beiden Elektrolyten bei 500° schon zum großen Teil in der β -Form vorlagen, war bei denjenigen, die aus reiner Co-Sulfatlösung erhalten worden waren, noch keine Umwandlung eingetreten. Wurde vor dem Abkühlen nicht über 550° hinaus erhitzt, so war die Rückverwandlung jedes dieser Präparate (jetzt grobkristallin) zwar weitgehend, aber nicht vollständig; wurde jedoch kurz auf etwa 800° aufgeheizt, so hatten nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur nur noch die aus reiner Kobaltsulfatlösung erhaltenen Präparate Anteile von β -Modifikation. Durch mehrstündiges Tempern bei 800° oder kurzzeitiges Aufheizen auf etwa 1000° (immer unter Wasserstoff) konnte auch bei den letzteren praktisch vollständige Rückverwandlung erreicht werden. Diese Versuchsergebnisse schienen darauf hinzuweisen, daß der Grad der sekundären Inhibition bei der elektrolytischen Darstellung der Präparate eine gewisse Rolle spielt, der ursprüngliche Einschluß von Kobalhydroxyd also die U.L. herabsetzt. Daß eingeschlossenes Kobalhydroxyd diese Wirkung tatsächlich hat, wurde nachgewiesen. In einer Elektrolytlösung, die Präparate mit größter U.L. lieferte (Kobaltsulfat + -acetat) wurde mit einigen Tropfen Ammoniak etwas Hydroxyd gebildet und aus dieser Lösung ein Präparat hergestellt. Die Umwandlung desselben erfolgte erst bei 700° (gegenüber 500–550°), die

Rückumwandlung blieb völlig aus, und es trat keine Kristallvergrößerung auf. Analog verhielt sich ein Präparat, das aus einer gesättigten Lösung von Kobalhydroxyd in Ammoniak erhalten wurde. Aus der letzten Lösung kann natürlich Kobalhydroxyd leicht adsorbiert werden.

Da Kobalhydroxyd—wenn nicht schon bei der Elektrolyse, so doch sicher unter den Bedingungen während der Hochtemperaturaufnahmen—reduziert wird, also als solches die Umwandlung kaum beeinflussen kann, muß wohl angenommen werden, daß bereits starke Gitterstörungen die Umwandlung erheblich hemmen können. Das steht auch in Einklang mit der starken Verzögerung der Umwandlung bei feinpulvrigen Präparaten. Alle bisher angeführten Elektrolytkobalte konnten durch Tempern bei 1000° unter Wasserstoff in Präparate mit großer U.L. übergeführt werden, wobei gleichzeitig auch die erwähnte Kristallvergrößerung eintrat. Nur bei den Kobalpulvern gelang das nicht.

Bei idealer dichtester Kugelpackung fallen bestimmte hexagonale Reflexe mit kubischen zusammen: (0002) u. (111), (11 $\bar{2}$ 0) u. (220), (11 $\bar{2}$ 2) u. (311), (0004) u. (222). Das ist bei den Reflexen niedriger Ordnung des Kobalts der Fall, bei denjenigen höherer Ordnung tritt aber eine Aufspaltung auf. So fallen die Reflexe (0004) und (222) nicht mehr zusammen, sondern tauchen bei Verwendung von Röntgenstrahlen mittlerer Wellenlänge (z.B. Fe K_α -Strahlung) schon als zwei deutlich getrennte Reflexe in einigem Abstand voneinander auf. Dabei ist die Linie mit dem etwas größeren θ der hexagonale Reflex (0004). Der Abstand der dichtest gepackten Ebenen (ABAB . . . , ABCABC . . .) ist also in der hexagonalen Packung etwas kleiner als in der kubischen. Bei einer Anzahl von Präparaten, die bei Zimmertemperatur aus beiden Formen bestanden, fiel auf, daß häufig der Reflex (0004) nur sehr schwach auftrat oder völlig fehlte, obwohl aus anderen Reflexen zu erkennen war, daß sehr erhebliche Anteile hexagonaler Modifikation vorlagen. Nach den relativen Intensitäten sollte der Reflex (0004) jedenfalls stärker erscheinen. Da keine Anzeichen für eine bevorzugte Orientierung zu erkennen waren, die natürlich eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse bewirken könnte, wurde vermutet, daß hier eventuell eine zweite hexagonale Struktur vorliegt, deren Reflex (0004) mit dem kubischen (222) zusammenfällt. Eine derartige Struktur entspräche exakt dem Modell einer idealen Kugelpackung. Man könnte sich vorstellen, daß sie durch Umklappen (Verschiebung der Ebenen ABC gegeneinander) unter Beibehaltung der Ebenenabstände der kubischen Struktur entstanden ist. Der Übergang in die gewöhnliche α -Form wäre nur eine Kontraktion der Gitterkonstanten c . Wenn eine solche Struktur neben kubischer und gewöhnlicher α -Form vorliegt, dann müßten auch die von einer Änderung der Gitterkonstanten c stark abhängigen Reflexe eine Aufspaltung aufweisen. Die Untersuchung mehrerer Präparate ergab, daß die in Frage kommenden Reflexe ((10 $\bar{1}$ 2) und (10 $\bar{1}$ 3)) zwar keine Aufspaltung mehr zeigen (der Effekt ist hier natürlich auch geringer als beim Reflex (0004)), aber eine sehr deutliche Verbreiterung gegenüber entsprechenden Präparaten der reinen α -Form. Sonst besteht kein Unterschied.

Um die Vorstellung der Umklappung durch Parallelverschiebung von Netzebenen (0001) bzw. (111) gegeneinander zu stützen, wurden schliesslich noch Versuche mit einem Kobalt-Einkristall gemacht, den wir der Freund-

DIE KRISTALLUMWANDLUNG DES KOBALTS

lichkeit von Herrn Prof Krautz (Osram, Augsburg) verdanken. Er war als kubischer Einkristall aus der Schmelze gezogen worden und bestand bei Zimmertemperatur aus mehrerer (drei waren sichtbar) rein hexagonalen Bereichen. Aus einem von diesen wurde durch Aetzung ein stäbchenförmiges hexagonales Einkristallstück isoliert, mit dem dann experimentiert wurde. Es gelang, den Kristall mit der Normalen auf die Ebene (1010) senkrecht zur Drehachse zu justieren, sodass die Schichtebenen-Diagramme einfach wurden und bequem ausgewertet werden konnten. Nach Erhitzung auf 800°C (Umwandlung in einen kubischen Kristall) und Abkühlung (Rückumwandlung in die hexagonale Form) zeigten sich dann die Reflexe von 4 hexagonalen Kristallen oder Kristall-Bereichen. Aus den Schichtlinienwinkeln, unter denen diese auftraten, ergab sich, dass diese 4 Bereiche die 4 Raumdiagonalen [111] des aus dem ursprünglichen hexagonalen Kristall entstandenen kubischen Kristalls zu [0001]-Achsen haben, dass also tatsächlich (0001)-Schichten bei der Umwandlung kalt-heiss und in verschiedenen Bereichen alle 4 entstandenen (111)-Schichten bei der Umwandlung heiss-kalt aufeinander gleiten.