

Möglicherweise sind außerdem Persulfat und saures Sulfat miteinander isomorph<sup>14)</sup>, und es erfolgt somit Bildung von Mischkrystallen. Eine Bestätigung für diese Vermutung sehen wir darin, daß auch umgekehrt das durch Umsetzung aus dem Persulfat dargestellte „saure Sulfat“ mitunter einen Gehalt an Persulfat aufweist, wie aus dem hier etwas zu hohen Oxydationswert zu schließen ist:

0.1134 g Subst.: 1.90 ccm  $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

Ber. aktiver Sauerstoff (für saures Sulfat) 1.20. Gef. 1.35.

#### Darstellung von Mischkrystallen von Silber(II)-, Kupfer(II)- und Cadmium-Salzen.

Zu der gemeinsamen Lösung der Nitrats von Silber und Kupfer fügt man soviel *o*-Phenanthrolin, daß auf je 1 Mol. des betr. Salzes mindestens 2 Mol. der Base kommen. Nach Versetzen mit Persulfat erhält man einheitliche, mikrokrystalline Niederschläge. Ihre Farbe ist heller als die des reinen Silber(II)-persulfats und wird bei zunehmendem Gehalt an Kupfer schließlich grün. Infolge der Schwerlöslichkeit des komplexen Silber(II)-persulfats überwiegt der Silbergehalt der erhaltenen Mischkrystalle, wenn man von äquimolekularen Mengen beider Nitrats ausgeht.

Die Analyse eines Präparats ergab das folgende Resultat:

0.2532 g Subst.: 0.0224 g AgCl, 0.0145 g Cu (elektrolyt.), 0.1814 g BaSO<sub>4</sub>. — Ag 6.65%, Cu 5.73%, S 9.84%.

Hiernach verhalten sich Ag:Cu = 1:1.46; Ag:S = 1:4.98; (Ag + Cu):S = 1:2.02.

In gleicher Weise lassen sich Mischkrystalle der analogen Silber(II)- und Cadmium-Salze darstellen. Da die Cadmiumsalze farblos sind, erscheinen diese Mischkrystalle mit zunehmendem Cadmiumgehalt immer heller, schließlich nur noch schwach gelb.

### 335. Sterling B. Hendricks und Werner H. Albrecht: Röntgenographische und chemische Untersuchungen an einigen Oxyden des Eisens und Kobalts.

(Eingegangen am 21. August 1928.)

Vor einiger Zeit zeigten Welo und Baudisch<sup>1)</sup>, daß unter gewissen Bedingungen ein ferromagnetisches Eisen(III)-oxyd durch Oxydation von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit) dargestellt werden kann. Aus den Röntgen-Diagrammen beider Oxyde ergab sich, daß beide kubisch krystallisieren, also dasselbe Krystallgitter haben. Beim Erhitzen des kubischen, ferromagnetischen Eisen(III)-oxyds auf ca. 550° erhält man das gewöhnliche Oxyd, welches rhomboedrisch krystallisiert und paramagnetisch ist.

Auf Grund dieser Untersuchungen wurden das analoge System CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und das daraus durch Oxydation gewonnene Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> röntgenographisch untersucht und einige magnetische Messungen gemacht. In die Untersuchung

<sup>14)</sup> vergl. auch E. Wilke-Dörfurt und G. Balz, Ztschr. anorgan. Chem. **159**, 217 [1926].

<sup>1)</sup> L. A. Welo and O. Baudisch, Journ. biol. Chem. **64**, 753 [1925], **65**, 215 [1925].

einbezogen wurde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ferner war es notwendig, den Oxydationsverlauf  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach Hilpert<sup>2)</sup> genauer zu verfolgen, da unsere Ergebnisse zu den Hilpertschen teilweise im Widerspruch standen.

Das  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wurde durch Glühen von Kobaltnitrat dargestellt. Pulver-Aufnahmen (MoK $\alpha$ -Strahlung) zeigten, daß die Interferenzen analog denen des Magnetits verteilt sind. Es ergibt sich jedoch eine Differenz in den Gitterdimensionen, die als eine Verringerung der Atom-Abstände im  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gegenüber denen im Magnetit zu deuten ist. Die Krystallstruktur ist bei beiden dieselbe. Die Zahlenwerte aus den Aufnahmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle folgt, daß  $a_0 = 8.04 \text{ \AA}$  ist. Nimmt man 8  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Moleküle im Grundkörper an, so berechnet sich die Dichte zu  $d = 6.17$  in naher Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert  $d = 6.07^3)$ . Die Atomgruppierung wurde aus der Raumgruppe  $D_{17-7}$  abgeleitet. Es liegt dann: Co $\cdot\cdot$  auf 8f; Co $\cdot\cdot\cdot$  auf 16c und O auf 32b<sup>4)</sup>. Die Lage der Sauerstoffatome wurde aus den „F-Kurven“ für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bestimmt<sup>5)</sup>. Der geringe Unterschied in den „F-Kurven“ des Eisens und Kobalts kann vernachlässigt werden. Es handelt sich hier sowieso nur um Näherungswerte, da die „F-Kurven“ an Einkristallen gemessen wurden, während es sich hier um Pulver-Aufnahmen handelt.

Die folgende Formel wurde zur Bestimmung der relativen Intensitäten der Linien benutzt:

$$\text{Dichte} \leq 1 + \cos^2 2\theta / \sin 2\theta \cdot J \cdot (A^2 + B^2)^6$$

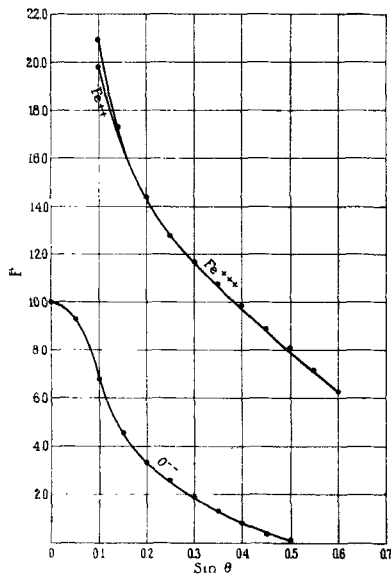


Fig. 1.

Die Bezeichnung der einzelnen Glieder der Gleichung erfolgte wie üblich. Die Koeffizienten von A und B wurden aus den „F-Kurven“ in Fig. 1 erhalten. Die berechneten Intensitäten der Linien ungerader Ordnung ( $n + k + 1$ ) werden durch eine Änderung des Parameters des Sauerstoffs am stärksten beeinflusst. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Intensitäten für verschiedene Parameter-Werte geht aus Tabelle 3 hervor. Die geringe Intensität der Linie von 222 (Tabelle 4) erfordert für  $u_0$  einen Wert von ungefähr  $\frac{3}{8}$ . Die Anwesenheit der Linie von 111 und das Fehlen einer Linie 331 erfordert für  $u_0$  einen Wert größer als 0.375. Aus Tabelle 3 und 4 ergibt sich  $u_0 = 0.38$  in genügender Übereinstimmung mit der Beobachtung. Aus der mangelhaften Übereinstimmung in den beobachteten und berechneten Intensitätswerten für 220 und 222 ergibt sich, daß unsere Betrachtungsmethode nur angenähert ist. Der berechnete Intensitätswert für 222 hat ein Minimum bei  $u_0 = 0.37-0.38$ . Die beschriebene Struktur ist in Übereinstimmung mit der von G. Natta und F. Schmid<sup>7)</sup>.

<sup>2)</sup> S. Hilpert, B. **42**, 2252 [1909].

<sup>3)</sup> Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 300.

<sup>4)</sup> R. W. G. Wychoff, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups (Washington, 1922), S. 144.

<sup>5)</sup> A. Clasen, Proceed. Phys. Soc. London **38**, 482 [1926].

<sup>6)</sup> W. L. Bragg, R. W. James and C. H. Bosanquet, Philos. Magazine **41**, 309 [1921].

<sup>7)</sup> Atti R. Accad. Lincei [6] **4**, 145 [1926].

Das  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde nach den Angaben von Hilpert (loc. cit.) dargestellt. Äquivalente Mengen von ungefähr molaren Lösungen von Kobaltchlorid und Ferri-ammonium-sulfat, deren genauer Gehalt analytisch bestimmt war, wurden langsam in kochende, überschüssige, 10-proz. Natronlauge gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend noch ca. 3 Stdn. gekocht. Der Niederschlag saß gut ab und wurde bis zum Verschwinden der  $\text{Cl}'$ - und  $\text{SO}_4''$ -Reaktionen durch Dekantieren mit viel Wasser gewaschen. Im Dampfschrank bis zur Konstanz getrocknet, bestand der Niederschlag aus 99.6%  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , darunter 68.4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die Theorie verlangt 68.05%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das Produkt war ferromagnetisch. Die Pulver-Aufnahmen (MoK $\alpha$ -Strahlung) zeigten Übereinstimmung mit denen von Magnetit und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Nur die Gitter-Dimensionen sind gegenüber denen der anderen Oxyde etwas verschieden, wie eine Pulver-Aufnahme eines Gemisches von  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  zeigte. Es kann also von einer Besprechung der Struktur abgesehen werden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Dichte, berechnet aus dem Elementarkörper  $8\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist  $d = 5.31$ , in genügender Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert:  $d = 5.5$ .

Bei der Oxydation des  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Kaliumpersulfat zu  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach Hilpert (loc. cit.) konnten wir seinen Befund insofern nicht bestätigen, als wir, entgegen seinen Angaben, immer ein schwächer magnetisches Produkt bekamen. Wir haben daher die Oxydation genau studiert und gefunden, daß bei quantitativer Oxydation das Oxydationsprodukt paramagnetisch ist. Als wesentlich wurde erkannt, daß das Oxydationsmittel bereits bei der Fällung des  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anwesend sein muß.

Folgende Vorschrift erwies sich als die beste: Äquivalente Lösungen von Kobaltchlorid und Ferri-ammonium-sulfat wurden gemischt und unter starkem Rühren in kochende, überschüssige Natronlauge tropfenweise eingetragen, während gleichzeitig festes Kaliumpersulfat in kleinen Portionen zugegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter dauernder Zugabe von Persulfat etwa 2 Stdn. im Kochen gehalten. Nach etwa 10-maligem Dekantieren mit je ca. 6 l Wasser war der Niederschlag  $\text{Cl}'$ - und  $\text{SO}_4''$ -frei.

Nachdem bei 37° bis zu praktisch konstantem Gewicht getrocknet war, wurde bei der Analyse gefunden: 81.1%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 53.58%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 18.9%  $\text{H}_2\text{O}$ ; auf 100% Oxyd umgerechnet, ergibt sich: 66.04%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , statt ber. 65.80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kobalt und Eisen wurden gemeinsam mit Nitroso- $\beta$  naphthol gefällt, das Eisen wurde außerdem gesondert durch Fällung mit Cupferron bestimmt. Beim Erhitzen der Substanz über 300° entsteht unter Sauerstoff-Abgabe  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Der Oxydations-Sauerstoff wurde quantitativ bestimmt durch Lösen einer bestimmten Menge Substanz in verd. Salzsäure in einem oben zugeschmolzenen Destillationskölbchen, dessen zu einer Capillare ausgezogene Spitze in einen eisgekühlten Erlenmeyer-Kolben mit Jodkalium-Lösung tauchte. Das beim Lösen der Substanz freigemachte Chlor wurde in die Jodkalium-Lösung überdestilliert und das Jod mit Permanganat titriert. Gefunden wurden 3.53%  $\text{O}_2$ , ber. 3.3%.

Zum direkten Nachweis des Sauerstoffs, der beim Erhitzen des Präparats frei wird, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: In ein Pyrex-Glasrohr wurde etwa 1 g der in einem Schiffchen liegenden Substanz gebracht, dessen eines Ende an eine zur Darstellung von sauerstoff-freiem Stickstoff dienende Apparatur angeschmolzen war. Der Stickstoff der Bombe wurde zuerst durch Durchleiten durch 3 Waschflaschen mit Pyrogallol und dann durch Überleiten über eine 30 cm lange Schicht von auf 350° erhitztem Magnetit

vom Sauerstoff befreit. Das andere Ende des Rohres wurde durch einen mit Asbest-Wasserglas aufge kitteten Pyrex-Stutzen verschlossen, der über eine Glasfeder in eine lange Capillare auslief. Die Capillare tauchte in einen Glaszylinder, der mit einer farblosen Lösung von ca. 1 g Chlor-hydrochinon, 6 g Borax und 3 g Seignettesalz in sauerstoff-freiem Wasser gefüllt war. Die Oberfläche der Flüssigkeit wurde durch eine etwa 10 cm hohe Schicht

Tabelle 1. Pulver-Aufnahmen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Netzebenen- Abstand	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	Verhältn. d. $\sin^2 \theta$	$h^2 + k^2 + l^2$	Indices	$a_0$
2.854	0.1239	0.01535	7.97	8	220	8.072
2.430	0.1456	0.02120	11.00	11	311	8.059
2.010	0.1761	0.03101	16.10	16	400	8.040
1.633	0.2166	0.04691	24.35	24	422	8.000
1.552	0.2281	0.05203	27.00	27	333—511	8.064
1.416	0.2499	0.06245	32.40	32	440	8.010
1.358	0.2603	0.06776	35.15	35	531	8.034
1.271	0.2784	0.07751	40.20	40	620	8.038
1.225	0.2888	0.08340	43.30	43—44	553—622	8.033
1.161	0.3048	0.09290	48.20	48	444	8.044
1.078	0.3284	0.1078	56.00	56	642	8.067
1.045	0.3385	0.1146	58.98	59	731—553	8.027
1.004	0.3524	0.1242	64.40	64	800	8.032
0.930	0.3815	0.1455	75.50	75	555—751	8.054
0.884	0.4003	0.1602	—	—	—	—
0.844	0.4193	0.1758	—	—	—	—
0.821	0.4310	0.1858	—	—	—	—
0.773	0.4578	0.2095	—	—	—	—

 $a_0 = 8.04 \text{ \AA}$ .Tabelle 2. Pulver-Aufnahmen von  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Netzebenen- Abstand	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	Verhältn. d. $\sin^2 \theta$	$h^2 + k^2 + l^2$	Indices	$a_0$
2.955	0.1197	0.01432	7.93	8	220	8.356
2.519	0.1405	0.01974	10.94	11	311	8.354
2.080	0.1702	0.02896	16.05	16	400	8.320
1.702	0.2080	0.04326	23.98	24	422	8.338
1.604	0.2207	0.04871	27.00	27	333—511	8.334
1.475	0.2400	0.05760	31.92	32	440	8.344
1.311	0.2701	0.07295	40.40	40	620	8.291
1.257	0.2816	0.07929	43.95	43—44	533—622	8.337
1.206	0.2934	0.08608	47.75	48	444	8.355
1.110	0.3188	0.1016	56.20	56	642	8.306
1.083	0.3270	0.1069	59.25	59	731—553	8.318
1.039	0.3404	0.1159	64.20	64	800	8.312
0.994	0.3562	0.1269	70.30	72	822—660	8.434
0.958	0.3694	0.1364	75.60	75	555—751	8.296
0.926	0.3821	0.1460	—	—	—	—
0.886	0.3996	0.1597	—	—	—	—

 $a_0 = 8.35 \text{ \AA}$ .

Tabelle 3. Gegenüberstellung von  $u_0$  einiger berechneter und beobachteter Intensitäten von Reflektionen ungrader Ordnung bei  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Indices	berechn. Netzebenen- Abstände	berechnete Intensitäten			beobachtete Intensität
		0.37	0.375	0.38	
111	4.641	0.17	0.24	0.42	0.5
311	2.424	8.88	8.88	8.88	9.0
331	1.844	0.22	0.14	0.09	fehlt
333	1.547	1.03	1.17	1.34	} 5.0
511	1.547	3.91	3.52	3.14	
531	1.359	0.18	0.15	0.13	0.1
533	1.226	2.01	2.01	2.01	} 2.0
622	1.212	1.17	1.17	1.17	
711	1.125	0.06	0.05	0.04	} fehlt
551	1.125	0.02	0.05	0.09	
731	1.046	2.57	2.80	3.06	} 2.5
553	1.046	1.50	1.40	1.31	
733	0.982	0.06	0.04	0.02	fehlt
555	0.928	0.33	0.32	0.31	} 2.0
751	0.928	2.07	2.07	2.07	

Tabelle 4. Intensitäten der einfachen Pulver-Linien von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei  $u_0 = 0.38$ .

Indices	berechn. Netzebenen- Abstände	Intensitäten	
		berechnet	beobachtet
111	4.641	0.42	0.5
220	2.843	1.93	3.0
311	2.424	8.88	9.0
222	2.320	0.80	fehlt
400	2.010	2.00	2.0
331	1.844	0.09	fehlt
422	1.641	1.34	1.0
333—511	1.547	4.48	5.0
440	1.421	6.93	7.0
531	1.359	0.13	0.1
442	1.340	0.00	fehlt
620	1.271	0.75	0.5
533	1.226	2.01	} 2.0
622	1.212	1.17	
444	1.160	0.53	0.5
711—551	1.125	0.13	fehlt
642	1.074	1.03	0.8
731—553	1.046	4.37	2.5
800	1.005	1.32	0.8
733	0.982	0.02	fehlt
644	0.975	0.00	fehlt
822—660	0.947	0.57	0.1
555—751	0.928	2.38	2.0

von flüssigem, weißem Paraffin gegen den Luft-Sauerstoff geschützt, die andererseits den aus der Capillare austretenden Gasperlen ein Entweichen gestattete. Das Reaktionsrohr lag in einem elektrischen Widerstandsofen. Mit dem Erhitzen der Substanz wurde erst begonnen, nachdem 12-stdg. Durchleiten von sauerstoff-freiem Stickstoff keine Färbung der alkalischen Chlor-hydrochinon-Lösung anzeigte. Das Erhitzen wurde stufenweise von  $20^{\circ}$  zu  $20^{\circ}$  durchgeführt und die Temperatur auf jeder Stufe ca. 15 Min. gehalten. Zur Kontrolle der durch den reagierenden Sauerstoff erhaltenen Färbung wurden 5 Vergleichs-Zylinder mit verschieden weit oxydierter alkalischer Chlor-hydrochinon-Lösung gefüllt. Aus den in Tabelle 5 gegebenen Werten ersieht man, daß bis etwa  $100^{\circ}$  etwas Sauerstoff abgegeben wird, den man als von der Substanz inkludiert bezeichnen kann. Eine neue Sauerstoff-Abgabe setzt erst wieder zwischen  $200^{\circ}$  und  $240^{\circ}$  ein. Über  $240^{\circ}$  wird kein Sauerstoff mehr abgegeben. Es kann also daraus gefolgert werden, daß die Umwandlung des  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei ca.  $220^{\circ}$  stattfindet. Der beim Erhitzen abgegebene Sauerstoff konnte ferner dadurch quantitativ gemessen werden, daß an die Stelle der Capillare zwei mit Stickstoff und Sauerstoff gesättigte, gewogene Chlorcalcium-Röhrchen eingefügt wurden. Aus der Differenz des Gewichtsverlustes der gewogenen Substanz beim Glühen und der Gewichtszunahme der Chlorcalcium-Röhrchen ergibt sich der Sauerstoff. Gefunden wurden 2.5%  $\text{O}_2$ , ber. 3.3%. In Anbetracht der ungenauen Methode konnte eine größere Genauigkeit nicht erwartet werden.

Während das Oxyd  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Trocknen bei  $100^{\circ}$  wasser-frei erhalten werden konnte, war das bei dem Oxydationsprodukt nicht der Fall. Es enthielt immer mehr oder weniger Wasser je nach der Schärfe der Trocknung. Aus den Pulver-Aufnahmen geht jedoch hervor, daß bei beiden Oxyden das Wasser nur adsorbiert gewesen sein kann, da die Interferenzen unabhängig vom Wasser-Gehalt immer dieselben sind. Einige verschieden weit oxydierte Präparate wurden magnetisch gemessen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 zusammengestellt, zusammen mit dem Oxydations-Sauerstoff-Gehalt. Aus der Tabelle geht hervor, daß die Susceptibilität wächst mit abnehmendem Gehalt des Produktes an  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Als Wert für das reine  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde gefunden:  $\chi = 45.6 \times 10^{-6}$ . Die Pulver-Aufnahmen des Oxydationsproduktes zeigen dieselben Interferenzen wie  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Der einzige Unterschied liegt in der Schärfe der Linien. Beim Erhitzen des Oxydationsproduktes werden die verwaschenen Linien immer schärfer. Wird über  $250^{\circ}$  erhitzt, so sind die Linien absolut identisch mit denen des  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### Diskussion der Ergebnisse.

Es konnte gezeigt werden, daß ferromagnetisches  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Kaliumpersulfat zu paramagnetischem  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert werden kann, ohne daß die Struktur der beiden Verbindungen eine Änderung erleidet. Aus dem Oxydationsprodukt läßt sich durch Erhitzen auf ca.  $220^{\circ}$  wieder  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  gewinnen. Zu beachten ist, daß die Pulver-Aufnahmen des  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  gegenüber denen des  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  diffuse Linien aufweisen, und daß diese Linien beim Erhitzen der Substanz und der damit verbundenen Umwandlung in  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  scharf werden. Man kann die Unschärfe der Linien auf die geringe Größe der einzelnen Kryställchen zurückführen, doch kann sie auch auf einer Verzerrung der Brechungsebenen beruhen. Der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand in beiden Verbindungen ist ca.  $1.80 \text{ \AA}$ , also erheblich geringer,

Tabelle 5. Sauerstoff-Abgabe des  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  beim Erhitzen.

Temperatur	Farbenskala	Zeit
25 <sup>0</sup>	1	0
25 <sup>0</sup>	1	12 Stdn.
50 <sup>0</sup>	1 +	15 Min.
75 <sup>0</sup>	1—2	} je ca. 15 Min.
100 <sup>0</sup>	2	
125 <sup>0</sup>	2	
150 <sup>0</sup>	2	
175 <sup>0</sup>	2	
200 <sup>0</sup>	2 +	
220 <sup>0</sup>	3	
240 <sup>0</sup>	4	
260 <sup>0</sup>	4	
280 <sup>0</sup>	4	
500 <sup>0</sup>	4	2 Stdn.

Tabelle 6. Spez. Suszeptibilität und Oxydations-Sauerstoff-Gehalt bei Präparaten verschiedener Darstellung von  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Präparat	Oxydations-Sauerstoff	$\chi \cdot 10^{-6}$
1	3.53 %	45.6
2	2.6 %	112.0
3	2.0 %	188.0
4	1.0 %	185.0

als der in anderen anorganischen Verbindungen gefundene. Ferner ist es durchaus möglich, daß die bei der Oxydation in das Krystallgitter des  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  eingefügten Sauerstoffatome einen anderen Habitus haben, als die in dem nicht oxydierten Produkt, ohne daß diese Änderung in den Pulver-Aufnahmen zum Ausdruck kommt.

Die Pulver-Aufnahme von  $\text{Co}_3\text{O}_4, \text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  zeigen, daß die Verbindungen Krystallstrukturen vom Typus des Magnetits haben. Die folgenden Werte für  $a_0$  wurden gefunden:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 8.04 Å,  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ : 8.35 Å und  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 8.35 Å. Die 4 Sauerstoffatome, die also bei der Oxydation des  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  zu dem Elementarkörper hinzukommen, müssen in das Krystallgitter des  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  eingefügt werden. Auf Grund der Theorie der Raumgruppen sind nur folgende Lagen der Atome erlaubt: T-1, T-4 und Te 1. Die möglichen Lagen der vier addierten Sauerstoffatome sind:

T-1 Kb)  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  und 3(b)  $\frac{1}{2}, \text{O}, \text{O}; \text{O}, \frac{1}{2}, \text{O}; \text{O}, \text{O}, \frac{1}{2}$

oder 4(a) u, u, u;  $\bar{u}, \bar{u}, \bar{u}$ ; u, u, u;  $\bar{u}, \bar{u}, \bar{u}$ .

T-4 4(f) u, u, u;  $u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}; \bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u; \frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}$ .

Te-1 4(a) wie oben.

Die Kombination von 1(b) und 3(b) gibt einen Spezialfall für 4(f). Die möglichen Atom-Anordnungen für  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind in Fig. 2a, b und c (S. 2160) gezeichnet. Es ist möglich, daß der Einfluß der 4 Zusatz-Sauerstoffatome auf die Reflexion der Röntgen-Strahlen zu gering ist, um die Intensität der Linien der Pulver-Aufnahmen zu beeinflussen, doch ist eine Beeinflussung nicht ausgeschlossen.

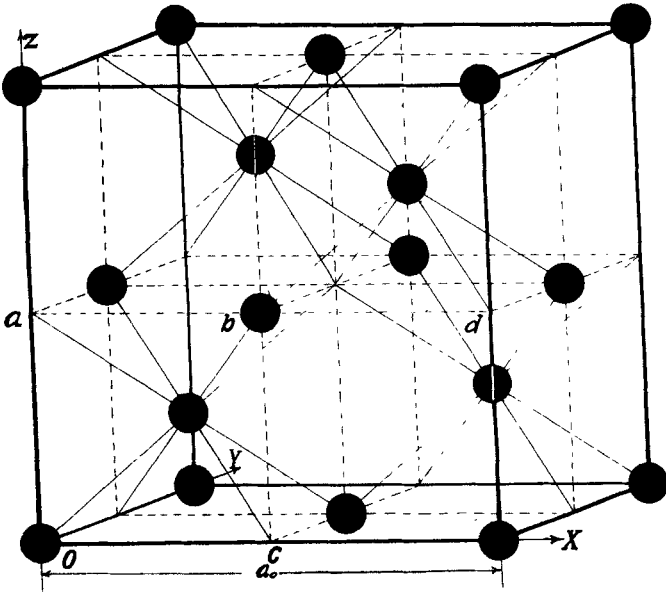


Fig. 2 a.

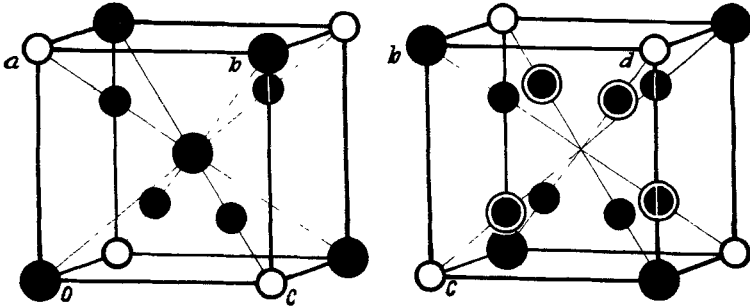


Fig. 2 b.

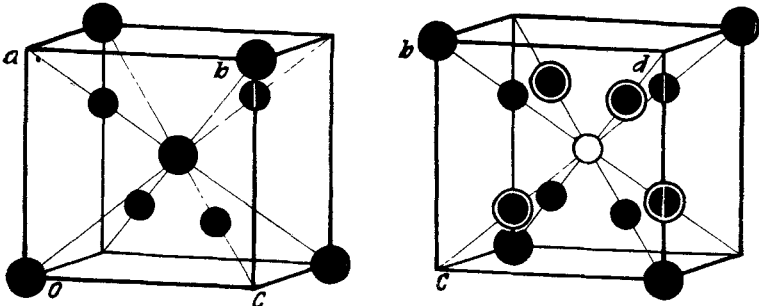
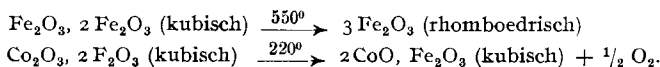


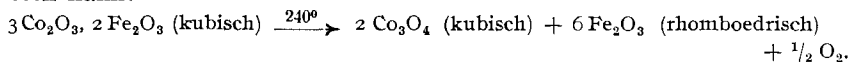
Fig. 2 c.



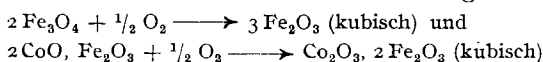
Die Änderungen, die beim Erhitzen des kubischen Eisenoxyds und des  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  eintreten können, sind in dem folgenden Formelschema ausgedrückt:



Aus den Pulver-Aufnahmen geht hervor, daß folgende Reaktion nicht eintreten kann:



Eine Diskussion der Struktur-Änderung bei den Oxydationen:



ist zur Zeit noch nicht möglich. Die augenscheinliche Übereinstimmung in den Pulver-Aufnahmen vor und nach der Oxydation zeigt jedoch an, daß die relative Lage der Atome in der Magnetit-Struktur nach der Addition der Sauerstoffatome unverändert bleibt.

#### Bemerkungen zu den Zeichnungen.

Fig. 1. „F-Kurven“ für  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{O}^{--}$ , die zur Struktur-Bestimmung für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  benutzt wurden.

Fig. 2a. Zeichnung der Krystall-Einheit  $8\text{RO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Co}^{++}$  oder  $\text{Fe}^{++}$ ) oder der Krystall-Einheit  $4\text{R}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Co}^{++}$  oder  $\text{Fe}^{++}$ ).

Fig. 2b. Eine der möglichen Atom-Konfigurationen für  $\text{R}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  $\frac{1}{8}$  des Grundkörpers ist nach Fig. 2(a) anzuordnen.

Fig. 2c. Eine andere mögliche Atom-Anordnung für  $\text{R}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

In dieser Zeichnung bedeuten die großen schwarzen Kreise zu  $\text{Fe}^{++}$  oxydierte  $\text{Fe}^{++}$ -Atome, die mit einem Ring versehenen Kreise  $\text{Fe}^{++}$ -Atome, die kleinen schwarzen Kreise  $\text{O}^{--}$ -Atome und die kleinen Ringe die zugefügten Sauerstoffatome.

Hrn. Dr. Baudisch danken wir recht sehr für die vielen wertvollen Ratschläge, die er uns erteilte, Hrn. Dr. Flexner, dem Direktor des Rockefeller Instituts sind wir für die lebenswürdige Überlassung eines Arbeitsplatzes im Laboratorium von Dr. Baudisch an der einen von uns (Albrecht) zu großem Dank verpflichtet. Hrn. Dr. Welo danken wir für die Überlassung der Apparatur zu den magnetischen Messungen und für seine lebenswürdige Hilfe bei der Ausführung der Messungen.

Rockefeller Institute for Medical Research, New York, Juli 1928.

### 336. Fritz Ephraim und August Schärer: Über Additionsprodukte von Halogenwasserstoffen an Schwermetallsalze (III.).

(Eingegangen am 20. August 1928.)

Es wurde kürzlich gezeigt<sup>1)</sup>, daß die Sulfate folgender Metalle der Nebengruppen gasförmigen Chlorwasserstoff zu addieren vermögen:

Cu	Zn	—	—	—
Ag	Cd	—	Sn	Sb
—	Hg	Tl	Pb	Bi

<sup>1)</sup> F. Ephraim, B. 58, 2262 [1925], 59, 790 [1926].