

Das Pikrat entsteht in benzolischer Lösung. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol; aus heissem Wasser umkrystallisierbar. Rhombenförmige orangebraune Kryställchen. Smp. unscharf bei 164—170° unter Dunkelfärbung. lebhaft Zersetzung bei 210—215°.

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octohydro-2-oxo-benzo-dipyridin (XII).

Verwendet man bei der Reduktion des Octohydro-dioxo-benzo-dipyridins (XI) bei sonst gleichen Bedingungen einen Teil Phosphor auf vier Teile Substanz, so erhält man neben wenig Ausgangsmaterial und völlig hydriertem Produkt (XIII) das Mono-oxo-derivat XII. Bei einem Ansatz von 4 g (XI) mit 1 g rotem Phosphor und 20 cm³ Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$) wurde beispielsweise das Produkt XII in einer Ausbeute von 2,95 g oder 79% erhalten.

Leicht löslich in Chloroform, mässig in Alkohol, schwer in Benzol, Essigester und Petroläther; ferner löslich in verdünnten Säuren, durch Alkalien wieder fällbar. Der beim Rohprodukt beobachtete Smp. 195—200° steigt bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 234—235°.

4,093 mg Subst. gaben 10,669 mg CO₂ und 2,708 mg H₂O

3,795 mg Subst. gaben 0,444 cm³ N₂ (16,7°, 731 mm)

C₁₃H₁₄ON₂ Ber. C 71,29 H 6,93 N 13,86%

Gef. „ 71,09 „ 7,40 „ 13,26%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

**64. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze
zweiwertiger Metalle¹⁾**

von **W. Feitknecht**.

IV. Über basische Kobaltbromide

(XII. Mitteilung über basische Salze)

von **W. Feitknecht** und **G. Fischer**.

(25. III. 36.)

1. Einleitung.

Die basischen Bromide des Kobalts scheinen bis jetzt noch nicht untersucht worden zu sein. Die unter den früher dargelegten Gesichtspunkten unternommenen Untersuchungen ergaben, dass nicht weniger als vier verschiedene basische Kobaltbromide existieren, die sich durch Farbe, Ausbildungsform, Zusammensetzung und Struktur voneinander unterscheiden. Ein grüngesärbtes ist isomorph mit dem entsprechenden basischen Kobaltchlorid²⁾, nebstdem

¹⁾ *Feitknecht*, *Helv.* **18**, 28 (1935).

²⁾ *Feitknecht* und *Fischer*, *Helv.* **18**, 555 (1935); *Feitknecht* und *Lotmar*, *Z. Kryst.* **91**, 136 (1935).

existieren noch ein rotviolettes, ein blauviolettes und ein rosafarbiges. Zwei davon, das Blauviolette und das Rosafarbige konnten bis jetzt noch nicht in grössern Mengen rein erhalten werden, und so sind unsere Kenntnisse darüber noch recht lückenhaft. Die vorliegende Mitteilung befasst sich deshalb vorwiegend mit den beiden andern.

Nebstdem wurde festgestellt, dass ein Teil der Chlorionen des rosafarbigen basischen Kobaltchlorids durch Bromionen ersetzt werden kann. Auch über dieses gemischtbasische Kobaltchlorid-bromid soll hier berichtet werden.

2. *Bildung der basischen Kobaltbromide.*

a) Das grüne basische Kobaltbromid (Bromid I).

Versetzt man Kobaltbromidlösungen mit weniger als der äquivalenten Laugenmenge, so fällt analog wie beim Kobaltchlorid grünes basisches Salz aus. Dabei erleiden die Niederschläge ganz ähnliche Farbveränderungen wie sie beim Chlorid ausführlich beschrieben worden sind. Die Erscheinungen sind gleich zu deuten, und es braucht also hier nicht mehr näher darauf eingegangen zu werden.

Das so gebildete basische Bromid ist sehr unvollkommen krystallisiert und gibt Röntgendiagramme, die neben starker Untergrundschwärzung nur wenige, schwache und verbreiterte Ringe zeigen (Fig. 1a). Diese frischen Niederschläge enthalten demnach noch grössere Anteile amorpher Substanz.

Lässt man die Niederschläge bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffausschluss altern, so bleiben sie bis zu den höchsten verwendeten Konzentrationen, d. h. bis ca. 1,5-m. grün. Sie erfahren zwar eine Verdichtung, bleiben aber mikroskopisch vollkommen amorph. Röntgenographisch ist eine sich im Laufe mehrerer Wochen langsam vollziehende Ordnung, der amorphen Substanz, Vervollkommnung des Gitters und Vergrösserung der Teilchen festzustellen (Fig. 1b). Aber auch sehr lange gealterte Präparate geben Röntgendiagramme mit merklicher Untergrundschwärzung, schwach verbreiterten Linien und mit Abfall der Intensitäten bei Reflexen höherer Ordnung, ein Zeichen, dass die Substanz unvollkommen krystallisiert geblieben ist.

Unter dem Einfluss von Sauerstoff färbt sich der feuchte Bodenkörper grünbraun, bleibt dann so, und wandelt sich nicht etwa weiter in schwarzes Kobalt(III)hydroxyd um. Diese Oxydation der grünen basischen Kobaltsalze wird noch weiter verfolgt, und es soll später darüber berichtet werden.

Wird der in der Kälte gewonnene Niederschlag unter Kobaltbromidlösungen nicht zu hoher Konzentration erwärmt, so findet schon in kurzer Zeit (im Laufe von ca. einer Stunde) eine teilweise

Ordnung des amorphen Anteils statt, was sich im Zurücktreten der Untergrundschwärzung, und im Neu-Auftreten von Reflexen höherer Ordnung äussert. Vereinzelt treten sehr dünne, federartig aggregierte Krystallblättchen auf. Es gelingt aber auch bei wochenlangem Erwärmen nicht, den ganzen Niederschlag zur Krystallisation zu bringen, er bleibt im ganzen vielmehr sogar unvollkommener geordnet, als der bei gewöhnlicher Temperatur gealterte.

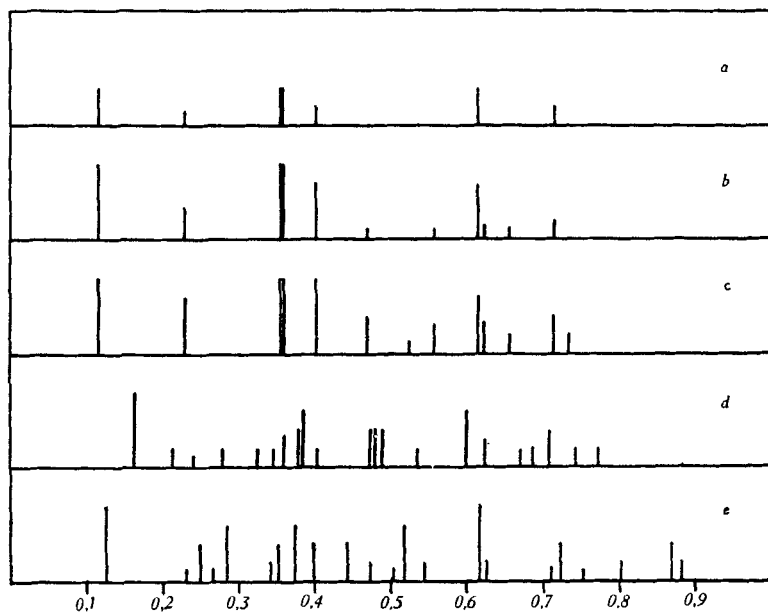


Fig. 1.

Röntgendiagramme: a) Basisches Bromid I frisch gefällt; b) dasselbe gealtert; c) dasselbe durch Umsetzen mit Magnesiumhydroxyd bei 50° erhalten; d) Basisches Bromid II; e) Basisches Bromid III.

Da in dieser Weise das grüne basische Bromid nicht in gut krystallisierter Form erhalten werden konnte, wurde versucht, dies direkt durch einen langsamen Bildungsprozess zu erreichen. Bei der Hydrolyse mit Harnstoff bildet sich aber, auch wenn Wasserstoff durchgeleitet wird, fast ausschliesslich basisches Carbonat. Dagegen führt die Umsetzung von Magnesiumhydroxyd mit Kobaltbromidlösung zum Ziel. Die Beschaffenheit der Produkte hängt aber in beträchtlichem Masse von Konzentration und Temperatur der Lösung ab.

Bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich Magnesiumhydroxyd in konzentrierten Lösungen ziemlich rasch um und es bildet sich bis zu den grössten verwendeten Konzentrationen (1,5-m.) das grüne basische Bromid. Die Umwandlung erfolgt topochemisch

in dem Sinne, dass sich das basische Bromid im Raum der Magnesiumhydroxydkörner bildet und äusserlich deren Form beibehält, also eine „substituierte Bildungsform“ darstellt. Die Körner quellen dabei etwas auf und enthalten z. T. Teilchen, die im polarisierten Licht aufhellen, also wesentlich grösser sind als bei den Fällungsprodukten. Aus diesem Grunde ist auch die Farbe etwas leuchtender grün.

Mit abnehmender Konzentration wird die Umsetzungsgeschwindigkeit kleiner, und unterhalb 0,5-m. kommt die Umwandlung nach einiger Zeit vollkommen zum Stillstand. Auch die bei höherer Konzentration gewonnenen Präparate enthalten stets noch ganz geringe Mengen Magnesiumionen; diese sind wahrscheinlich im Gitter des basischen Bromids eingebaut. Obschon die Teilchengrösse bei diesen Produkten bis an die Sichtbarkeitsgrenze des Mikroskops reicht, erweisen sie sich doch röntgenographisch als noch nicht vollkommen krystallisiert.

Es war zu erwarten, dass die Krystallisationsfähigkeit durch Steigern der Temperatur erhöht werden konnte. Bei 100° entsteht aber in Lösungen konzentrierter als 0,5-m. direkt das rotviolette Bromid (im fernern als basisches Bromid II bezeichnet). Ganz wenig grünes basisches Bromid bildet sich in Form von losen Aggregationen sehr kleiner Blättchen, deren hexagonale Umrisse z. T. mikroskopisch gerade noch erkennbar sind, neben dem Bromid II in 0,5-m. Lösung. In verdünnteren Lösungen findet überhaupt keine Reaktion von Magnesiumhydroxyd mit Kobaltbromidlösung statt.

Die Bildungsgeschwindigkeit von basischem Bromid II nimmt mit sinkender Temperatur rasch ab, und so erhält man in Lösungen, deren Konzentration zwischen 0,5- und 1-m. liegt, bei 50° grünes basisches Salz. In dieser Weise hergestellt hat es den gewünschten krystallinen Zustand. Es bildet lose Aggregationen von winzigen Blättchen, deren äussere Form mikroskopisch allerdings nicht mehr erkennbar ist, die aber, wenn sie schief oder parallel zur Durchfallsrichtung des Lichtes orientiert sind, im polarisierten Licht stark aufhellen. Gröber krystallisiert konnte das grüne basische Bromid nicht erhalten werden. Das zur Strukturermittlung¹⁾ verwendete Präparat war in der eben angegebenen Weise hergestellt (Fig. 1c).

Auch bei 50° findet in Lösungen verdünnter als 0,5-m. nur ganz geringe Umsetzung von Magnesiumhydroxyd statt. Sie kommt rasch zum Stillstand und geht nachher auch bei tagelangem Erwärmen nicht mehr weiter.

Da über einer Magnesiumhydroxyd-Suspension die Hydroxylionen-Konzentration um rund zwei Zehnerpotenzen grösser ist als zur Bildung des basischen Bromids benötigt wird (vgl. Abschnitt über

¹⁾ Feitknecht und Lotmar, l. c.

Stabilität der basischen Kobaltbromide), so entsteht die Frage, weshalb die Umsetzung so stark gehemmt ist. Dies kann entweder daran liegen, dass das basische Bromid zu seiner Bildung einer noch grössern Übersättigung an Hydroxylionen bedarf, als das Magnesiumhydroxyd zu liefern vermag, oder dass sich das feste Hydroxyd beim Zufügen der Kobaltsalzlösung mit einer Schutzschicht überzieht, die den weitem Austritt von Hydroxylionen in die Lösung behindert.

Orientierende Versuche haben ergeben, dass beim Zufügen von Kobaltsalzlösung zu einer Suspension von Magnesiumhydroxyd das p_H der überstehenden Lösung sofort von ca. 10 auf ca. 8 fällt und sich beim weitem Stehen nicht mehr ändert. Es wird offenbar durch Austauschadsorption eine dünne Schicht von Kobalhydroxyd auf den Magnesiumhydroxydteilchen abgelagert und diese reguliert nun die Hydroxylionenkonzentration der überstehenden Lösung. Die Adsorptionsschicht ist so dünn, dass die Farbe des Magnesiumhydroxyds rein weiss bleibt, die adsorbierten Kobaltionen lassen sich aber durch Schwefelammonium nachweisen.

Trotz dieser starken Verringerung der Hydroxylionenkonzentration übersteigt diese aber den Wert, der zur Bildung von basischem Salz benötigt wird. Wie früher erwähnt¹⁾, findet denn auch bei Sulfat- und Chloridlösungen bis zu kleinen Konzentrationen vollständige Umsetzung des Magnesiumhydroxyds statt. Wenn sie beim Bromid ausbleibt, so deutet dies darauf hin, dass die Bildung des basischen Bromids stärker gehemmt ist, und sich deshalb nur die aktiven Teile des mit Kobalhydroxyd bedeckten Magnesiumhydroxyds umsetzen.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich stets nur das grüne basische Bromid, die übrigen konnten nur bei erhöhter Temperatur erhalten werden.

b) Das rot-violette basische Bromid (Bromid II).

Das basische Bromid II bildet sich beim Erwärmen von grünem Salz unter konzentrierter Kobaltbromidlösung. Wie schon erwähnt, führt die Hydrolyse einer solchen Lösung mit Magnesiumhydroxyd bei erhöhter Temperatur direkt zum basischen Bromid II.

Erfolgt die Bildung bei einer Temperatur von ca. 80°, so tritt diese Verbindung in Form kleiner sechseitiger Tafeln auf (Fig. 2). Diese sind aber nicht einheitliche Krystalle, im polarisierten Lichte hellen sie sektorenweise auf, erweisen sich also als Durchkreuzungszwillinge einer wahrscheinlich monoklinen Substanz. Bei 100° hergestellt haben die Tafeln keine regelmässige Umgrenzung mehr und sind häufig zu strahligen bis sphärolithartigen Aggregationen zu-

¹⁾ Feilkecht und Fischer, l. c.

sammengelagert (Fig. 3). Im Einschmelzrohr bei noch höherer Temperatur dargestellt, bildet die Verbindung grosse Sphärolithe (Fig. 4).

Die Farbe dieser Verbindung hängt wie üblich von der Krystallgrösse ab, sie ist in *Ostwald'scher* Bezeichnung 33 ni für die grobkrystallinen Produkte, 33 ig für die feineren.

In konz. Lösung geht die Umwandlung ziemlich rasch vor sich. Bei 100° nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit im Konzentrationsgebiet von 0,5-m. rasch ab und sinkt unterhalb dieses Wertes praktisch auf Null ab. Auch bei wochenlangem Erwärmen bildet sich in den verdünnteren Lösungen kein basisches Salz II. Das gleiche gilt, wie schon oben erwähnt, auch für die Herstellung dieser Verbindung durch Hydrolyse mit Magnesiumhydroxyd.

Es lässt sich diese Grenzkonzentration für die Bildung von basischem Bromid II mit recht grosser Genauigkeit festlegen, wenn grünes basisches Salz oder Magnesiumhydroxyd unter einer Lösung erwärmt wird, die etwas verdünnter ist, und die überstehende Lösung ganz langsam eingedunstet wird. Basisches Bromid II tritt erst auf, wenn die Konzentration der Lösung 0,50-m. geworden ist.

Bei noch höherer Temperatur im Einschmelzrohr erwärmt, ist diese Grenzkonzentration wesentlich niedriger. So wandelt sich grünes basisches Salz bei 150° unter 0,18-m. Lösung z. T. in das basische Salz II um, der Rest geht in das basische Bromid IV über. Bei Steigerung der Temperatur tritt die Bildung des Letztern mehr und mehr in den Vordergrund.

c) Das blauviolette basische Bromid (Bromid III).

Diese Verbindung konnte nur durch langes Erwärmen von basischem Bromid I unter verdünnter Bromidlösung erhalten werden. Ihre Bildung erfolgt sehr langsam, beginnt erst nach ungefähr einem Tag und kommt dann bald wieder zum Stillstand. Auch bei wochenlangem Erwärmen auf 100° wird nur ein kleiner Teil des Ausgangsmaterials umgewandelt. Häufig bildet sich im Innern eines Gelklumpens eine grössere Anzahl von Krystallen dieser Verbindung, während andere Gelteile vollständig davon frei sind. Vereinzelt sind solche Krystalle mit dünnen Krystallblättchen von Bromid I parallel verwachsen, was auf enge strukturelle Beziehungen zwischen beiden hindeutet.

Basisches Bromid III wurde nur in Lösungen, deren Konzentration kleiner als ca. 0,10-m. ist, erhalten. Die grössten Mengen bildeten sich in ungefähr 0,07-m. Lösungen, bei stärkerer Verdünnung nimmt diese wieder ab, man beobachtet aber Bromid III bis zu einer Konzentration, bei der sich Bromid I in Hydroxyd umzuwandeln beginnt (d. h. bis ca. $3,5 \times 10^{-2}$ -m.). Erhöhung der Temperatur begünstigt seine Bildung nicht merklich.

Das basische Bromid III scheidet sich meistens in Form langer unregelmässiger Prismen, aus sehr verdünnten Lösungen auch tafelig aus (Fig. 5). Die Prismen zeigen starken Dichroismus, sie erscheinen blau, wenn das Licht parallel zur Längskante, rot wenn es senkrecht dazu schwingt. Die Lichtabsorption ist sehr stark, die Verbindung sieht von blossem Auge betrachtet dunkelviolett aus.

Da die Verbindung ziemlich grob krystallisiert ist, lässt sie sich durch Abschleudern weitgehend vom nicht umgewandelten gel-förmigen Ausgangsmaterial trennen, da sie sich unten in den Zentrifugiergläsern anreichert. Die letzten Anteile des Ausgangsmaterials können durch vorsichtiges Versetzen mit verdünnter Säure weg gelöst werden, denn diese lösen sich wesentlich rascher als die Krystalle von Bromid III. Die Ausbeuten an letzterem sind aber stets nur klein, und so konnte es bis jetzt erst in sehr geringer Menge isoliert werden. Es wurde davon ein Röntgendiagramm aufgenommen, das in Fig. 1e wiedergegeben ist. Die erhaltene Menge reichte aber nicht zur Ermittlung der Zusammensetzung aus.

d) Das rosafarbige basische Bromid (Bromid IV).

Das basische Bromid IV entsteht stets, wenn basisches Salz I unter verdünnter Lösung im Einschmelzrohr auf Temperaturen höher als 150° erwärmt wird. Es tritt nie in grössern Krystallindividuen auf, ist vielmehr dem Ausgangsmaterial substituiert, bildet also mikroskopisch amorphe Gelflocken. Zum Teil scheidet es sich als zusammenhängender Überzug an der Glaswand des Einschmelzrohres ab. Es besteht dann aus Teilchen, die im polarisierten Licht aufhellen, ist also wesentlich gröber krystallin. Es gibt meistens sehr schlechte Röntgendiagramme, ist also trotz der hohen Bildungstemperatur zum grössern Teil amorph.

Wird Sauerstoff nicht aufs sorgfältigste ausgeschlossen, so entsteht nebenbei noch Co_3O_4 in Form schwarzer Sphärolithe.

Die Untersuchungen über diese Verbindung sind noch nicht abgeschlossen, es soll deshalb später ausführlicher darauf eingegangen werden.

3. *Stabilität und Haltbarkeit der basischen Kobaltbromide.*

Auch für die basischen Kobaltbromide gelten die früher angestellten Überlegungen über die Stabilität derartiger Verbindungen¹⁾. Danach sind zwei Phasen, — es können dies Hydroxyd und basisches Salz, oder zwei basische Salze sein — bei gegebener Temperatur nur bei einer ganz bestimmten Konzentration mit einander im Gleichgewicht. Es gilt also die Beziehung: $[\text{Co}^{\cdot\cdot}] = \text{konstant}$. Das Stabilitätsgebiet eines basischen Salzes ist durch die

¹⁾ Feitknecht, Helv. 16, 1302 (1933); 18, 28 (1935).



Fig. 2.

Bromid II aus ca. 1-m. Lösung
bei 80°, Vergr. ca. 350 ×.



Fig. 3.

Bromid II aus ca. 0,6-m. Lösung
bei 100°, Vergr. 350 ×.

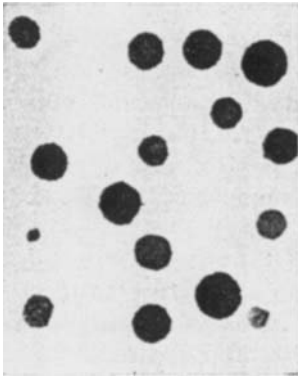


Fig. 4.

Bromid II aus 0,18-m. Lösung
bei 150°, Vergr. 120 ×.



Fig. 5.

Bromid III aus ca. 0,1-m. Lösung
bei 100°, Vergr. ca. 120 ×.

beiden Konzentrationen, bei denen es mit seinen Nachbarn im Gleichgewicht ist, abgegrenzt.

Enthält die überstehende Lösung, wie dies bei der gewählten Arbeitsweise der Fall ist, noch ein Alkalisalz mit gleichem Anion, so ist die Kobaltionenkonzentration bei Gleichgewicht abhängig von der Konzentration der Anionen. Für das Gleichgewicht Hydroxyd/basisches Salz gilt bei einwertigem Anion die Beziehung:

$$[\text{Me}^{++}][\text{X}']^2 = K_1^1)$$

Eine ähnliche Überlegung, wie die, die zu dieser Beziehung führte, ergibt für das Gleichgewicht basisches Salz I/basisches Salz II für derartige Lösungen eine ganz analoge Bedingung. Es gilt auch hier:

$$[\text{Me}^{++}][\text{X}']^2 = K_1^1)$$

Aus dieser Beziehung lässt sich, wie früher gezeigt, ohne weiteres die Gleichgewichtskonzentration für reine Metallsalzlösung berechnen.

Es soll zunächst das Gleichgewicht Hydroxyd/basisches Bromid besprochen werden, das Aufschluss gibt über die Beständigkeit der basischen Bromide in verdünnten wässrigen Lösungen. Hierauf sollen die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen basischen Bromide behandelt werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur wurde, wie erwähnt, nur basisches Bromid I erhalten, es kann deshalb hier nur die untere Beständigkeitsgrenze dieser Verbindung ermittelt werden. Dabei soll zunächst die Frage offen bleiben, ob es sich um ein wirkliches, oder nur um ein metastabiles Gleichgewicht handelt, ob also basisches Bromid I bei Zimmertemperatur eventuell nur metastabil ist.

Die Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration erfolgte in ähnlicher Weise wie beim Chlorid²⁾. Es wurde eine Fällungsreihe hergestellt, bei der 0,1-m. Kobaltbromidlösung mit zunehmenden Mengen äquivalenter Natronlauge gefällt wurde. Das Auftreten von Hydroxyd neben basischem Salz wurde röntgenographisch festgestellt.

Werden die Niederschläge sofort isoliert, so ist auch bei einem Mischungsverhältnis der Lauge zum Bromid von 9 : 10 noch kein Hydroxyd festzustellen. Wie bei den übrigen bis jetzt untersuchten Kobaltsalzen fällt auch beim Bromid der gesamte Kobaltionengehalt der Lösung als basisches Salz aus und wandelt sich erst nachträglich in Hydroxyd um.

Eine weitere Fällungsreihe wurde, nachdem sie während fünf Monaten unter der Mutterlauge gealtert hatte, untersucht. Da die Umwandlung von frischgefälltem basischem Bromid in Hydroxyd wahrscheinlich nicht sehr stark gehemmt ist, darf angenommen

¹⁾ Streng genommen sind an Stelle der Konzentrationen die Aktivitäten zu setzen.

²⁾ Feitknecht und Fischer, Helv. 18, 555 (1935).

werden, dass sich nach dieser Zeit die überstehende Lösung mit dem Niederschlag weitgehend ins Gleichgewicht gesetzt hat, und dass daraus die Gleichgewichtskonzentration ermittelt werden kann.

Röntgenographisch ergab sich, dass bei einem Mischungsverhältnis Lauge zu Bromid von 7:10 neben basischem Salz ganz wenig Hydroxyd vorhanden war. Aus dem Mischungsverhältnis und der Zusammensetzung des Bodenkörpers erhält man für den Kobaltionengehalt der überstehenden Lösung einen Wert von $1,5 \times 10^{-2}$ -m., für den Bromionengehalt einen solchen von $1,0 \times 10^{-1}$ -m. Berechnet man die Gleichgewichtskonzentration für reine Kobaltbromidlösung nach der früher angegebenen Formel, so findet man $3,5 \times 10^{-2}$ -m. Es ist dies innerhalb der Versuchsfehler die gleiche wie beim basischen Kobaltchlorid; die beiden grünen basischen Kobalthalogenide sind also bis zu gleich grosser Verdünnung beständig. Wir haben uns mit der angegebenen Genauigkeit der Gleichgewichtsermittlung begnügt, weil die Forderung, dass sich die Gleichgewichtskonzentration genau eingestellt hatte, kaum streng erfüllt war, da in der Nähe des Gleichgewichts die Umwandlung des basischen Bromids in Hydroxyd stärker gehemmt ist.

Verfährt man zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration bei 100° so, dass das Kobaltbromid heiss gefällt und nachher zur Erreichung des Gleichgewichts 24 Stunden lang erwärmt wird, so tritt Hydroxyd schon bei einem Mischungsverhältnis von 4:10 auf. Die Ionenkonzentration in dieser Lösung beträgt 4×10^{-2} -m. für Co^{++} und $1,4 \times 10^{-1}$ -m. für Br' . Die Gleichgewichtskonzentration für reine Lösung berechnet sich daraus zu $8,5 \times 10^{-2}$ -m. Dieser recht hohe Wert für die Koexistenzgrenze von Hydroxyd und basischem Salz rührt aber daher, dass beim Fällen infolge lokaler Anreicherung der Hydroxylionen sich Hydroxyd bildet, das bei dieser hohen Temperatur rasch altert und sich nachher nicht mehr in basisches Salz umwandelt. Es ist charakteristisch für das dabei gebildete Hydroxyd, dass es hochdispers und mikroskopisch unsichtbar im basischen Salz verteilt ist.

Erwärmt man reines frischgefälltes basisches Bromid, so findet man eine wesentlich niedrigere Gleichgewichtskonzentration. In einer zweiten Versuchsreihe wurde 0,25-m. Kobaltbromidlösung mit äquivalenter Lauge gefällt und zwar in der Kälte, und hierauf sieben Tage auf 100° erwärmt. Beim Mischungsverhältnis 7:10 konnte mikroskopisch wenig Hydroxyd neben viel unverändertem Ausgangsmaterial festgestellt werden. Das Hydroxyd bildete in diesem Falle grosse rosettenartige Aggregationen von hexagonalen Blättchen, hatte sich demnach durch langsames Auskrystallisieren aus der Lösung gebildet. Beim Mischungsverhältnis 8:10 bestand der Bodensatz aus viel sehr fein krystallisiertem Hydroxyd und

wenig unverändertem basischem Salz. Es wurden beide Mischungen zur Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration herangezogen. Da sich die Kobaltionenkonzentration nur sehr ungenau berechnen liess, wurde sie analytisch bestimmt.

Am raschesten lässt sich der Gehalt einer neutralen Kobaltsalzlösung mit Natronlauge und Phenolphthalein titrimetrisch ermitteln. Ein erster Umschlag des Phenolphthaleins erfolgt, wenn der gesamte Kobaltionengehalt als basisches Salz ausgefällt ist. Durch Erwärmen wird das basische Salz in Hydroxyd umgewandelt und hierauf weiter Natronlauge bis zu erneuter Rotfärbung zugefügt. Man wiederholt das Erwärmen und Zufügen von Natronlauge, bis der Umschlag bestehen bleibt. Handelt es sich darum, konzentriertere Lösungen zu bestimmen, so fügt man zunächst so lange Lauge hinzu, bis die Fällung des basischen Salzes vollständig ist. Bei den Halogeniden und beim Nitrat äussert sich dies in der Weise, dass der Niederschlag von blaugrün in tiefblau übergeht¹⁾. Man erhitzt, bis sich das basische Salz umgewandelt hat, fügt erst jetzt Phenolphthalein hinzu und verfährt dann weiter wie oben angegeben.

Die Methode liefert, wie durch Vergleich mit der elektrolytischen festgestellt wurde, gute Resultate, und sie wurde bei allen spätern Gehaltsbestimmungen neutraler Kobaltsalzlösungen angewendet.

Die aus beiden Versuchen (25,3 und 25,5) erhaltenen Werte der Ionenkonzentrationen und die daraus berechneten Gleichgewichtskonzentrationen sind in der folgenden Zusammenstellung gegeben:

$$\begin{array}{l} 25,3 [\text{Co}^{++}] = 5,4 \times 10^{-3}\text{-m.} [\text{Br}^-] = 2,6 \times 10^{-1}\text{-m.} \quad \text{Gleichgew.-Konz.} = 4,4 \times 10^{-2}\text{-m.} \\ 25,5 [\text{Co}^{++}] = 2,0 \times 10^{-3}\text{-m.} [\text{Br}^-] = 2,6 \times 10^{-1}\text{-m.} \quad \text{,,} \quad \text{,,} = 3,2 \times 10^{-2}\text{-m.} \end{array}$$

Die Gleichgewichtskonzentration ist also wiederum ungefähr gleich wie bei Zimmertemperatur und wie beim basischen Chlorid. Die zwei aus den verschiedenen Versuchen erhaltenen Werte unterscheiden sich merklich. Es darf aber angenommen werden, dass sich nach so langem Erwärmen ein stationärer Zustand eingestellt hatte. Hydroxyd und basisches Salz sind demnach nicht wie es die Theorie fordert nur bei einer bestimmten Konzentration neben einander beständig, sondern innerhalb eines, wenn auch nur engen Konzentrationsintervalls. Dies rührt wohl daher, dass der Bodenkörper, vor allem das basische Bromid in beiden Versuchen nicht gleich aktiv ist. Bei der Umsetzung reagieren zuerst die aktiveren Teile des Ausgangsmaterials. Setzt sich davon nur wenig um wie bei 25,3, so enthält der Rest noch relativ aktives Material, das System wird bei einer höhern Konzentration stationär, als wenn viel Lauge zugefügt wurde und sich erst nach Umwandlung des Hauptanteils des basischen Salzes die Kobaltionenkonzentration dem Gleichgewicht nähert.

Da bei den eben besprochenen Versuchen neben basischem Salz auch noch Hydroxyd im Bodenkörper vorhanden ist, so lässt sich bei Kenntnis der Hydroxylionenkonzentration das Löslichkeitsprodukt des Kobalhydroxyds berechnen. Es wurde daher auch das p_H der Lösung ermittelt. Da letztere fast farblos sind, konnte dies kolorimetrisch geschehen. Wir bedienen uns dazu eines

¹⁾ Vgl. *Feitknecht und Fischer, Helv. 18, 555 (1935).*

Keilkolorimeters von *Bjerrum-Arrhenius*. Die für die zwei Versuche erhaltenen Werte seien hier zusammengestellt:

$$\begin{aligned} 25,3 \quad p_H &= 8,05 \quad L = [\text{Co}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 3,4 \times 10^{-15} \\ 25,5 \quad p_H &= 8,2 \quad L = [\text{Co}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 3,2 \times 10^{-15} \end{aligned}$$

Man erhält also im Mittel $3,3 \times 10^{-15}$. Dieser Wert gilt für 18°, da die Lösungen nach dem Erwärmen längere Zeit über dem Bodenkörper gestanden hatten, bevor das p_H bestimmt wurde.

*Britton*¹⁾ gibt für diese Grösse den Wert $1,6 \times 10^{-18}$ an. Es ist schon früher darauf hingewiesen worden²⁾, dass *Britton's* Angaben über die Löslichkeitsprodukte der Hydroxyde zweiwertiger Metalle fast alle um mehrere Zehnerpotenzen zu klein sind, weil der Bodenkörper unter den Lösungen, deren Ionenkonzentration er zur Ermittlung des Löslichkeitsprodukts heranzog, aus basischem Salz und nicht aus Hydroxyd bestand.

Über die Stabilität und Haltbarkeit der übrigen basischen Salze lässt sich auf Grund der Erfahrung über die Herstellung einiges aussagen. Die gleichen Erfahrungen zeigen aber, dass die Einstellung der Gleichgewichte so stark gehemmt ist, dass die oben abgeleiteten Beziehungen nicht streng angewendet werden können.

Es wurde erwähnt, dass bei 100° bei einer Konzentration von 0,5-m. die basischen Bromide I und II nebeneinander auftreten; bei stärkerer Verdünnung bleibt I unverändert, bei höherer Konzentration entsteht reines II, dieses ist also dort zweifellos die beständige Verbindung. Die gute Reproduzierbarkeit, mit der diese Grenzkonzentration ermittelt werden kann, erweckt den Eindruck, dass es sich dabei um eine Gleichgewichtskonzentration handelt.

Bei 150° wandelt sich Bromid I auch in 0,18-m. Lösung in II um, das letztere ist also hier bis zu dieser Konzentration beständiger. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass Bromid I bromidärmer ist als Bromid II. Nach allgemeiner Erfahrung wird das Gleichgewicht:



mit steigender Temperatur nach links verschoben. Wenn also das Bromid II bei 150° bis zu 0,18-m. stabil ist, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass es bei 100° erst von 0,5-m. an und bei Zimmertemperatur gar erst über 1,5-m. stabil ist. Es ist vielmehr anzunehmen, dass auch bei diesen Temperaturen Bromid II mindestens bis zu 0,18-m. die stabile Verbindung ist, und dass es sich nur nicht bildet, weil die Umwandlung von Bromid I so stark gehemmt ist. Bei 100° sinkt offenbar die Umwandlungsgeschwindigkeit innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches um

¹⁾ Soc. 127, 2110, 2120, 2142, 2148, 2796, 2956 (1925).

²⁾ *Feitknecht*, Helv. 16, 1302 (1933).

0,5-m. herum so rasch, dass sie wenig darunter schon praktisch Null wird.

Mit der These, dass Bromid II bis zu kleinen Konzentrationen stabil ist, steht in Übereinstimmung, dass es durch Wasser fast gar nicht zersetzt wird. Kürzere Zeit damit behandelt gibt es nur Spuren von Kobaltbromid ab, auch beim Erwärmen auf 100°. Bei einem Versuch, bei dem es mehrere Wochen unter Wasser lagerte, stieg die Konzentration der überstehenden Lösung nur auf ca. 1×10^{-2} . Einmal gebildet ist die Verbindung also sehr resistenzfähig.

Über die Stabilitätsverhältnisse von Bromid III lässt sich bis jetzt noch weniger aussagen. In dem Konzentrationsgebiet, in dem es sich aus Bromid I bildet, ist es offenbar stabiler als dieses, und wenn die Umwandlung nicht vollständig wird, so kann dies nur daher rühren, dass diese für die inaktiven Anteile zu stark gehemmt ist. Da im Versuch 25,3 neben Hydroxyd und Bromid I auch Bromid III beobachtet wurde, so scheint dieses die neben Hydroxyd stabile Form zu sein. Bromid III wurde nur bis zu Konzentrationen von ungefähr 0,1-m. festgestellt. Das Fehlen dieser Verbindung bei höhern Konzentrationen deutet darauf, dass sie dort nicht mehr beständig ist, denn es ist sehr unwahrscheinlich, dass hier die Reaktion wiederum stärker gehemmt wird.

Es ist durchaus möglich, dass sich das Existenzgebiet von Bromid II bei ungefähr 0,1-m. an dasjenige von Bromid III anschliesst, und sich das erstere nur deshalb nicht bis zu dieser Konzentration bildet, weil seine Ausscheidung so stark gehemmt ist. Bromid I wäre dann bei allen Konzentrationen nur metastabil.

Das Bromid IV bildet sich nur bei sehr hohen Temperaturen, 150° und darüber. Ob sich dabei noch Gleichgewichte mit andern basischen Bromiden einstellen, ist noch nicht untersucht. Einmal gebildet ist es auch bei Zimmertemperatur unter Wasser und verdünnter Bromidlösung unbegrenzt lange haltbar. Ob es dabei stabil, oder nur metastabil ist, kann vorläufig nicht entschieden werden.

4. Zusammensetzung der basischen Kobaltbromide.

a) Das grüne basische Kobaltbromid.

Die Isolierung der zur Analyse verwendeten Präparate erfolgte in der beim Chlorid erörterten Weise. Die durch Fällung erhaltenen Produkte peptisieren, auch wenn sie lange gealtert sind, sehr stark. Die Analyse erfolgte nach der früher beschriebenen Halbmikromethode¹⁾. Um eventuelle Schwankungen in der Zusammensetzung in ihrer Abhängigkeit von der Darstellung zu erfassen, wurde eine

¹⁾ Feitknecht und Fischer, Helv. 18, 42 (1935).

grössere Anzahl verschieden hergestellter Präparate analysiert. Eine Auswahl aus den dabei erhaltenen Resultaten ist in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle I.

Herstellung der Präparate	Analysergebnis		Stöch. Zusammensetzung
	Co %	Br %	
Fällung von 2-m. Lösung bei 85° Endkonz. 1,25-m., sof. isoliert	46,65	14,76	1 CoBr ₂ , 7,59 Co(OH) ₂
Fällung von 0,1-m. Lösung bei 20° Endkonz. 0,06-m., sof. isoliert	46,90	10,36	1 CoBr ₂ , 11,2 Co(OH) ₂
Umsetzung von Mg(OH) ₂ in 1-m. Lösung bei 50°	49,00	12,64	1 CoBr ₂ , 9,51 Co(OH) ₂
Fällung von 0,1-m. Lösung bei 85° Endkonz. 0,06-m., 20 Stdn. erwärmt	44,33	11,67	1 CoBr ₂ , 9,30 Co(OH) ₂

Die beiden ersten, sofort nach dem Fällen isolierten Präparate, die unter extrem verschiedenen Bedingungen erhalten wurden, zeigen einen beträchtlichen Unterschied in der Zusammensetzung. Der Hydroxydgehalt ist einerseits kleiner, beim Präparat aus konz. Lösung, andererseits grösser, beim Fällen aus verdünnter Lösung als der früher angegebenen Idealformel 1 CoBr₂, 9 Co(OH)₂¹⁾ entspricht. Es scheint diese Abweichung in engem Zusammenhang mit dem unvollkommenen Bau dieser Präparate zu stehen, denn die beiden andern Präparate, die ebenfalls bei sehr verschiedener Konzentration gewonnen wurden, die aber besser krystallisiert sind, zeigen annähernd die gleiche Zusammensetzung, die fast der Idealformel entspricht. Immerhin enthalten sie einen deutlichen Überschuss an Hydroxyd.

Bei der Trocknung der Präparate wurde keine besondere Sorgfalt beobachtet. Da sie alle hochdispers sind, halten sie leicht Adsorptions- bzw. Imbibitionswasser zurück, das je nach der Intensität der Trocknung beträchtlich schwankt, wie schon aus den Analyseergebnissen, Kolonne 2 und 3 der Tabelle I hervorgeht. Es ist deshalb davon abgesehen worden, den Wassergehalt auf stöchiometrische Verhältnisse umzurechnen.

b) Das rot-violette basische Kobaltbromid.

Es wurden drei verschieden hergestellte Präparate analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengestellt. Wie man sieht, ist das Verhältnis von Bromid zu Hydroxyd in allen Fällen annähernd 1 : 3, so dass dem Salz die Formel CoBr₂, 3 Co(OH)₂ zukommt. Die bei kleinerer Konzentration gewonnenen Präparate

¹⁾ Feitknecht und Lotmar, Z. Kryst. **91**, 136 (1935).

haben einen deutlich grösseren Hydroxydgehalt als der Idealformel entspricht, die Bromionen scheinen in geringem Masse durch Hydroxyionen ersetzbar zu sein.

Das dritte analysierte Präparat wurde sorgfältig über Calciumchlorid im Vakuumexsikkator getrocknet, es enthält kein überschüssiges Hydratwasser. Die beiden andern Präparate geben ein mit diesem identisches Röntgendiagramm, es ist demnach das bei diesen gefundene überschüssige Wasser nur auf ungenügendes Trocknen zurückzuführen.

Tabelle II.

Herstellung der Präparate	Analysergebnis		Stöch. Zusammensetzung
	Co %	Br %	
Umsetzung von $Mg(OH)_2$ bei 85° Konzentration ca. 1,25-m. . . .	46,34	31,55	1 $CoBr_2$, 2,96 $Co(OH)_2$, 0,5 H_2O
Umsetzung von $Mg(OH)_2$ bei 85° Konzentration ca. 0,6-m. . . .	45,19	29,71	1 $CoBr_2$, 3,09 $Co(OH)_2$, 1,9 H_2O
Umsetzung von Bromid bei 100° Konzentration ca. 0,6-m. . . .	47,55	31,23	1 $CoBr_2$, 3,13 $Co(OH)_2$, 0,0 H_2O

Wie schon erwähnt, konnten von den beiden andern basischen Bromiden noch nicht genügend grosse Mengen zum Analysieren rein hergestellt werden.

5. *Basische Kobalt-misch-chlorid-bromide.*

Beim Erwärmen von Bromid I unter konzentrierter Bromidlösung entstand neben grobkristallisiertem Bromid II häufig noch ein zweites Produkt, das feindispers und von schmutzig braunem Aussehen war. In einigen Fällen wurde es in so grossen Mengen erhalten, dass es durch Zentrifugieren von Bromid I getrennt werden konnte.

Dieses Produkt gibt ein Röntgendiagramm, das demjenigen des basischen Chlorids II sehr ähnlich ist¹⁾, die *Debye-Scherrer*-Ringe liegen aber etwas nach innen verschoben, es besitzt also eine etwas grössere Elementarzelle. Es wurde deshalb zuerst als die dem basischen Chlorid II isomorphe Form des basischen Bromids angesprochen²⁾. Die Analyse ergab die folgende Zusammensetzung:

Co = 43,64% Br = 23,93%, entsprechend 1 $CoBr_2$, 3,91 $Co(OH)_2$,

was ziemlich gut mit der Idealformel 1 $CoBr_2$, 4 $Co(OH)_2$ übereinstimmte.

Da diese Zusammensetzung von der des isomorphen Chlorids abweicht, so entstand nachträglich der Verdacht, dass

¹⁾ Vgl. Fig. 1a und b der nachfolgenden Arbeit.

²⁾ G. Fischer, Diss. Stuttgart 1934.

es sich bei dieser Verbindung nicht um ein reines basisches Bromid, sondern um eine Mischverbindung von basischem Chlorid und Bromid handelte, die entstanden war, weil die verwendete Kobaltbromidlösung möglicherweise durch geringe Mengen von Kobaltchlorid verunreinigt gewesen war. Bei Verwendung von reinstem Kobaltbromid bleibt denn auch die Bildung dieses Produktes aus. Fügt man aber wenig Kobaltchlorid hinzu, so bildet es sich in einer vom zugesetzten Kobaltchlorid abhängigen Menge, womit bewiesen ist, dass zu seiner Bildung die Anwesenheit von Kobaltchlorid nötig ist.

Die Umwandlung des grünen basischen Salzes wird durch kleine Chloridzusätze zu der Ausgangslösung stark beschleunigt. In Lösungen geeigneter Konzentration (ca. 0,6-m.) erhält man wiederum Bromid II in grösseren Krystallaggregaten, das andere basische Salz feindispers, und kann die beiden wie früher angegeben durch Zentrifugieren von einander trennen. Die Farbe des letztern ist, so hergestellt, rosa, also ähnlich wie beim reinen basischen Chlorid. Die schmutzig braune Farbe der ursprünglich erhaltenen Proben rührt also von kleinen durch Oxydation verfärbten Verunreinigungen her. Die Röntgendiagramme der Präparate, die bei verschiedenem, stets nur kleinem Chloridzusatz erhalten werden, stimmen unter sich und mit demjenigen des braunen Produktes vollkommen überein. Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich in diesen Präparaten Chlorion analytisch nachweisen lässt.

Damit ist erwiesen, dass dieses neue Produkt ein basisches Misch-Chlorid-Bromid ist, das mit dem basischen Chlorid II isomorph ist. Die bei der angegebenen Arbeitsweise erhaltenen Präparate entsprechen wohl dem Endglied einer kontinuierlichen Mischungsreihe. Aus den konzentrierten Bromidlösungen, die nur geringe Mengen Chlorid enthalten, scheidet sich der gesamte Chlorionengehalt in diesem an Bromionen gesättigten Mischkrystall ab, und der Rest des grünen basischen Salzes geht in reines Bromid II über. Um zu bromidärmern Mischkrystallen zu gelangen, müsste man den Chloridzusatz entsprechend erhöhen. Bemerkenswert ist, dass sich das gemischt basische Salz nur unter konzentrierter Bromidlösung bildet, das grüne basische Salz aber auch bei mehrtägigem Erwärmen unverändert bleibt, wenn die überstehende Lösung verdünnt ist, und dies auch, wenn der absolute Chloridgehalt der Mischung gleich gross ist wie bei den oben besprochenen Versuchen.

Das oben mitgeteilte Analysenresultat lässt sich zur Ermittlung der Zusammensetzung des basischen Misch-Salzes auswerten. Da die Zusammensetzung des reinen basischen Chlorids II $\text{CoCl}_2, 3 \text{Co}(\text{OH})_2$ ist, so muss, wenn im Mischkrystall ein Bruchteil x der Chlorionen durch Bromionen ersetzt ist, die Zusammensetzung der Mischverbindung $\text{CoCl}_{2-x}\text{Br}_x, 3 \text{Co}(\text{OH})_2$ sein. Rechnet man unter

dieser Annahme das Analysenergebnis in der bei der indirekten Analyse üblichen Weise um, unter Berücksichtigung, dass das bei der Analyse erhaltene Silberhalogenid eine Mischung von Chlorid und Bromid war, so ergibt sich für x der Wert 0,66. Das gemischt basische Salz hat also die Zusammensetzung $\text{CoCl}_{1,34}\text{Br}_{0,66} \cdot 3 \text{Co}(\text{OH})_2$, d. h. im basischen Kobaltchlorid II ist rund ein Drittel der Chlorionen isomorph durch Bromionen ersetzbar.

6. Zusammenfassung.

1. Es existieren mindestens vier verschiedene basische Kobaltbromide. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Bildung zum Teil sehr stark gehemmt ist, dass sie aber, einmal hergestellt, sehr beständig sind, und unter Umständen über grosse Konzentrationsintervalle metastabil bleiben.

2. Das basische Bromid I ist grün gefärbt, tritt meistens als hochdisperses Gel und unvollkommen krystallisiert auf und kann nur bei langsamer Hydrolyse bei erhöhter Temperatur in mikrokrystalliner Form erhalten werden. Es ist das einzige basische Bromid, das bei gewöhnlicher Temperatur bei Konzentrationen kleiner als 1,5-m. erhalten werden konnte. Bei 100° ist es bei Konzentrationen kleiner als 0,5-m. praktisch unbegrenzt lange haltbar. Die untere Beständigkeitsgrenze ist wenig temperaturabhängig und liegt bei ca. $3,5 \times 10^{-2}$ -m., sie ist nicht ganz konstant, sondern erstreckt sich über ein enges Konzentrationsintervall. Bei kleinerer Konzentration wandelt sich Bromid I in Hydroxyd um. Eine eingehendere Stabilitätsdiskussion ergibt, dass Bromid I wahrscheinlich bei allen Konzentrationen nur metastabil ist, und nur bestehen bleibt, weil die Bildung der andern basischen Bromide bei den erwähnten Temperaturen und Konzentrationen zu stark gehemmt ist.

Lange gealterte, oder durch langsame Hydrolyse gewonnene Präparate enthalten, unabhängig von der Herstellungsart, etwas mehr Hydroxyd als der Idealformel $\text{CoBr}_2 \cdot 9 \text{Co}(\text{OH})_2$ entspricht. Durch Fällen frisch hergestellte Präparate können, je nach der Endkonzentration der Lösung, bis ca. zwei Mole mehr oder weniger Hydroxyd enthalten als der Idealformel entspricht.

Aus der Kobaltkonzentration beim Gleichgewicht Hydroxyd/basisches Salz und dem p_{H} der Lösung kann das Löslichkeitsprodukt des Kobalthydroxyds berechnet werden; es wird dafür $3,3 \times 10^{-15}$ gefunden.

3. Das basische Bromid II ist rot-violett gefärbt; es kann leicht grobkristallin erhalten werden. Seine Ausbildungsform ändert sich mit steigender Temperatur der Lösung aus der es sich ausscheidet in charakteristischer Weise und durchläuft die

folgende Abwandlungsreihe: einfache sechsseitige Durchdringungszwillinge — unregelmässig umrandete tafelförmige Aggregationen — radialstrahlige Aggregationen — Sphärolithe. Es konnte nur bei erhöhter Temperatur erhalten werden, bei 100° von 0,5-m. an, bei 150° von 0,18-m. an. Einmal hergestellt wird es von Wasser fast gar nicht zersetzt. Wahrscheinlich ist es auch bei gewöhnlicher Temperatur bis ca. 0,1-m. die beständige Form. Es besitzt die Zusammensetzung $1 \text{ CoBr}_2, 3 \text{ Co(OH)}_2$, enthält aber häufig einen ganz geringen Überschuss an Hydroxyd.

4. Das basische Bromid III ist dunkelblau-violett gefärbt und krystallisiert in mehr oder weniger langen Säulen, u. U. auch in Tafeln. Es konnte nur durch Erwärmen von Bromid I in Bromidlösung bei Konzentrationen, die zwischen $3,5 \times 10^{-2}$ -m. und ungefähr 0,1-m. liegen, in kleinen Mengen erhalten werden. Es ist in diesem Konzentrationsgebiet also beständiger als Bromid I, seine Bildung ist aber sehr stark gehemmt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt. Es gibt ein charakteristisches Röntgendiagramm, das auf ein „Doppelschichtengitter“¹⁾ schliessen lässt.

5. Das basische Bromid IV entsteht beim Erhitzen von Bromid I unter verdünnter Bromidlösung auf Temperaturen höher als 150°. Die Untersuchungen über diese Verbindung sind noch im Gange.

6. Aus konzentrierten Kobaltbromidlösungen, die kleine Mengen Chlorid enthalten, scheidet sich neben reinem Bromid II ein basisches Misch-Chlorid-Bromid aus, das isomorph mit dem basischen rosafarbigen Kobaltchlorid ist, und bei dem ungefähr ein Drittel der Chlorionen durch Bromionen ersetzt sind. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um das Endglied einer kontinuierlichen Mischkrystallreihe, die vom reinen basischen Chlorid ausgeht. Es gelingt nicht, bei basischem Bromid II Bromionen durch Chlorionen zu ersetzen.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Vgl. die nachfolgende Arbeit.
