

Schärfe daher nicht aufrechterhalten, dies um so weniger, als sich gezeigt hat, dass in reinem Alkohol andere Verhältnisse als in verdünnt wässriger Lösung vorliegen. In reinem Alkohol nimmt Benzoylformoin momentan sehr wenig Jod auf, hier dürfte die Verbindung daher ganz überwiegend in der Cyclo-halbacetalform III enthalten sein.

Von unserer früheren Auffassung bleibt bestehen, dass die Oxydation des Benzoylformoins durch Jod über die Endiolform erfolgt, und der momentane Verbrauch des Jods zu Beginn der Titration in wässrig-alkoholischer Lösung weist auf beträchtliche Enolisierung in dieser Flüssigkeit hin.

Auch bei den Methoxy-, Chlor- und Brom-Derivaten des Benzoylformoins, die wir seinerzeit darstellten, müssen die Enolisierungsverhältnisse erneut geprüft werden.

Es soll versucht werden, diese auch noch auf anderem Wege zu ermitteln.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

103. Über die Konstitution der festen basischen Salze zweiwertiger Metalle.

II. Basische Nickelhalogenide mit „Einfachschichtengitter“

(XIV. Mitteilung über basische Salze)

von W. Feitknecht und A. Collet.

(30. V. 36.)

1. Einleitung.

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung der basischen Salze zweiwertiger Metalle ist auch das Studium der basischen Nickelsalze aufgenommen worden¹⁾. Wie anlässlich der Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten in Basel²⁾ mitgeteilt wurde, sind diese zum grossen Teil nach den gleichen Strukturprinzipien gebaut, wie die früher beschriebenen basischen Salze, besitzen also „Einfach“- oder „Doppelschichtgitter“³⁾.

Kürzlich haben *Ferrari* und *Curti*⁴⁾ über einige basische Nickelhalogenide berichtet. Aus den mitgeteilten Analyseergebnissen und Röntgendiagrammen geht hervor, dass die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen identisch sind mit unsern basischen Nickelhalogeniden mit Einfachschichtengitter. Da unsere Auffassung über

¹⁾ Helv. **18**, 28 (1935).

²⁾ Z. angew. Ch. **49**, 24 (1936).

³⁾ Helv. **19**, 467 (1936).

⁴⁾ G. **66**, 104 (1936).

die Konstitution dieser Verbindungen eine andere ist als die von *Ferrari* und *Curti*, so möchten wir kurz hierüber berichten. Ihre Bildung und chemischen Eigenschaften sollen nach Abschluss der Arbeit im Zusammenhang mit den übrigen basischen Nickelsalzen besprochen werden.

2. Die Verbindung $\text{NiCl}_2, 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$.

1. *Ferrari* und *Curti* haben durch Erhitzen von Calciumcarbonat, Nickelcarbonat oder Nickelhydroxyd mit Nickelchloridlösung verschiedener Konzentration im Einschmelzrohr auf Temperaturen zwischen $160\text{--}180^\circ$ ein basisches Chlorid erhalten, dem sie die Formel $\text{NiCl}_2, 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$ geben. Nach ihren Analysenwerten schwankt allerdings die Zusammensetzung zwischen $1 \text{NiCl}_2, 1,8 \text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\text{NiCl}_2, 3,3 \text{Ni}(\text{OH})_2$, was auf Verunreinigungen zurückgeführt wird. Alle diese Produkte sollen ein gleiches Röntgendiagramm geben, das hexagonal indiziert werden konnte. Für die Dimensionen der Elementarzelle geben sie folgende Werte an: $a = 3,15 \text{ \AA}$, $c = 5,36 \text{ \AA}$. Als mögliche Anordnung wird vorgeschlagen, eine Molekel $\text{NiCl}_2, 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$ im „sechseckigen Prisma“, d. h. in der dreifachen Elementarzelle unterzubringen, eine Annahme, die aber durch die Dichtebestimmung nicht bestätigt werden konnte.

Die Angaben über die Zusammensetzung und die Dimensionen der Elementarzelle stimmen mit Werten überein, die wir für das von uns als „basisches Nickelchlorid II“ bezeichnete Produkt gefunden haben¹⁾. Wir haben diese Verbindung nach der von uns viel verwendeten Methode der unvollständigen Fällung von Salzlösung mit Natronlauge und Erhitzen des Fällungsproduktes auf 100° erhalten. Es wurde eine ganze Versuchsreihe angesetzt, bei der die Konzentration und die Mischungsverhältnisse der Reagenzien so gewählt waren, dass die Konzentration der nach beendeter Umsetzung über dem Bodenkörper stehenden Lösung zwischen 0,25-m. und 3,3-m. an Nickelchlorid war.

In den verdünnteren Lösungen bildete sich Hydroxyd, von einer Konzentration grösser als 0,35-m. an basische Salze, zunächst ein Gemisch von basischem Chlorid II und andern basischen Chloriden, von 0,5-m. an reines basisches Chlorid II. Die Analyseergebnisse einiger dieser Präparate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Wie man sieht, nimmt der Hydroxydgehalt des basischen Salzes in gesetzmässiger Weise mit zunehmender Konzentration der überstehenden Lösung ab, und zwar von 4,27 bis 1,93 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ auf 1 NiCl_2 . Nach den oben mitgeteilten Werten erhielten *Ferrari* und *Curti* ein noch etwas hydroxydärmeres Präparat, dagegen gelangten wir bis zu wesentlich höheren Hydroxydgehalten.

¹⁾ Z. angew. Ch. 49, 24 (1936).

2. Die Röntgendiagramme dieser Präparate verschiedener Zusammensetzung sind sehr ähnlich, zeigen aber mit zunehmendem Chloridgehalt eine deutliche Verschiebung aller Reflexe nach innen und eine Abnahme der Intensität der Reflexe höherer Ordnung. Sie haben ferner grosse Ähnlichkeit mit dem Röntgendiagramm des Nickelhydroxyds (Fig. 1a—c). Sie lassen sich mit Hilfe der *Hull'schen* Kurven hexagonal indizieren, und wir kommen zu der gleichen Bezifferung wie *Ferrari* und *Curti*. Für die Berechnung von *a* benutzten wir nur die Reflexe *hk0*, für diejenige von *c* die *00l*. Leider fallen die meisten *00l*, sowie die *hkl* mit hohem *l*, die für die Berechnung von *c* günstig wären, mit intensiven Reflexen *hk0* resp. *hkl* mit niedrigerem *l* zusammen und sind deshalb wegen der beträchtlichen Linienbreite für den erwähnten Zweck nicht zu gebrauchen. Die Genauigkeit der so erhaltenen Werte ergibt sich aus der Tabelle 2, sie ist aus den erwähnten Gründen für *c* nicht sehr gross, aber auch die Ermittlung des Achsenverhältnisses mit Hilfe der *Hull'schen* Kurven gibt keine genaueren Werte.

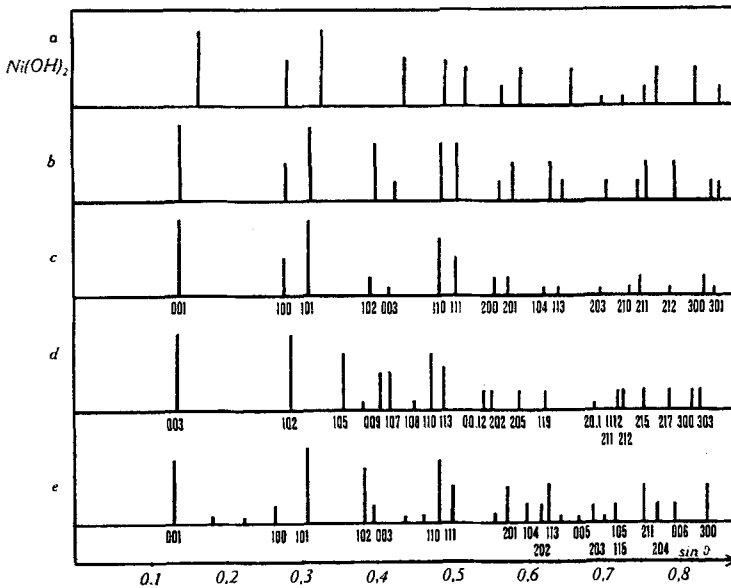


Fig. 1.

Röntgendiagramme von: a) Nickelhydroxyd, b) $\text{NiCl}_{0,38}(\text{OH})_{1,62}$,
c) $\text{NiCl}_{0,68}(\text{OH})_{1,49}$, d) $\text{NiCl}(\text{OH})$, e) $\text{NiBr}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$.

Das Volumen der Elementarzelle ist um rund 10 \AA^3 grösser als dasjenige des Nickelhydroxyds (vgl. Fig. 2) und annähernd gleich gross wie das Volumen des „Zellteilstückes“ des kürzlich besprochenen basischen Kobaltchlorids¹⁾. Daraus folgt,

¹⁾ *Feitknecht*, Helv. 19, 467 (1936).

dass das basische Nickelchlorid II ähnlich gebaut sein muss wie das entsprechende basische Kobaltchlorid, d. h. dass es ebenfalls ein Einfachschichtengitter besitzt. Da beim ersteren das Zellteilstück identisch ist mit der Elementarzelle, so folgt, dass diese ein Formelgewicht $\text{NiCl}_x(\text{OH})_y$ ($x + y = 2$) enthält. Da bei den Anionen Bruchteile eines ganzen Ions unterzubringen sind, so müssen diese statistisch über die ihnen zukommenden Gitterplätze verteilt sein. Nach früher mitgeteilten Überlegungen¹⁾ ist die Struktur identisch mit derjenigen des Hydroxyds, nur ist ein Teil der Hydroxylionen statistisch durch Chlorionen ersetzt, eine Annahme, die durch die grosse Ähnlichkeit der Röntgendiagramme von basischem Chlorid II und Hydroxyd weitgehend gestützt wird.

3. Eine Folge dieser Struktur ist, dass die Zusammensetzung des vorliegenden basischen Salzes keine konstante ist, wie aus unsern und aus *Ferrari* und *Curti*'s Analysenergebnissen hervorgeht. Diese wechselnde Zusammensetzung ist demnach nicht, wie *Ferrari* und *Curti* annehmen, auf Verunreinigungen zurückzuführen, sondern eine strukturell begründete Eigentümlichkeit dieser Verbindung²⁾. Damit steht im Einklang, dass die Dimensionen der Elementarzelle mit abnehmendem Chloridgehalt kleiner werden.

Es führt keine kontinuierliche Mischungsreihe vom Hydroxyd zum basischen Chlorid, obschon beide den gleichen Gittertyp besitzen. Dies berechtigt uns, das vorliegende basische Salz als eine besondere Verbindung aufzufassen und nicht einfach als ein Hydroxyd, bei dem ein Teil der OH-Ionen durch Chlorionen ersetzt ist. Vielmehr gehört dieses basische Salz zu den Verbindungen, die ein grösseres Homogenitätsgebiet besitzen. Entsprechend der mittleren Zusammensetzung und in Analogie zum rosafarbigem basischen Kobaltchlorid kann ihr die Idealformel $\text{NiCl}_2, 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$, bzw. bei Berücksichtigung der Konstitution $\text{NiCl}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$ gegeben werden.

4. Es soll vorläufig davon abgesehen werden, diese Anschauungen über die Struktur des vorliegenden basischen Nickelchlorids durch eine Intensitätsdiskussion zu stützen. Eine solche wird besonders bei den chloridreicheren Präparaten erschwert bzw. verunmöglicht, weil sie grössere Fehlernungen aufweisen, wie dies aus dem starken Intensitätsabfall der Reflexe höherer Ordnung deutlich hervorgeht (vgl. Fig. 1c). Für unsere Auffassung spricht, dass bei den hydroxydreichereren Präparaten die Intensitäten annähernd gleich denjenigen entsprechender Reflexe von reinem Hydroxyd

¹⁾ *Feitknecht*, *Helv.* **19**, 467 (1936).

²⁾ *Feitknecht*, *Helv.* **18**, 28 (1935).

sind (vgl. Fig. 1a und b) und die Unterschiede dort, wo eine qualitative Schätzung möglich ist, wie bei 100 der Erwartung entsprechen.

Tabelle 1.

Präp. Nr.	Konz. der Lösung	Analyse ¹⁾		Verhältnis NiCl ₂ :Ni(OH)	Zusammensetzung
		Ni %	Cl %		
11	0,5-m.	53,70	12,70	1:4,27	NiCl _{0,38} (OH) _{1,62}
4	1,15-m.	54,48	16,72	1:2,93	NiCl _{0,51} (OH) _{1,49}
17	3,3-m.	53,28	22,27	1:1,93	NiCl _{0,68} (OH) _{1,32}

Tabelle 2.

Dimensionen der Elementarzelle.

Ind.	Präparat Nr. 11			Präparat Nr. 4			Präparat Nr. 17		
	ϕ korr.	a	c	ϕ korr.	a	c	ϕ korr.	a	c
001	8°09'		5,43	8°06'		5,47	7°57'		5,565
100	16°24'	3,15		16°21'	3,16		16°09'	3,195	
003	25°06'		5,44 ₅	24°54'		5,48	24°39'		5,54
110	29°12'	3,15 ₅		29°03'	3,17		28°54'	3,185	
200	34°15'	3,16		33°57'	3,18 ₅		33°48'	3,195	
120	48°06'	3,16		47°45'	3,18		47°15'	3,20	
300	57°24'	3,16 ₅		56°54'	3,18 ₅		56°30'	3,195	
Mittelwerte		3,16	5,44		3,18	5,48		3,19 ₅	5,55

3. Die Verbindung NiCl₂, 1 Ni(OH)₂.

1. *Ferrari* und *Curti* haben durch Erhitzen des NiCl₂, 3 Ni(OH)₂ unter gesättigter Nickelchloridlösung auf 230° ein weiteres basisches Nickelchlorid erhalten, dem sie die Formel 1 NiCl₂, 1 Ni(OH)₂ zuschreiben. Wir stellten die gleiche Verbindung durch 24-stündiges Erhitzen einer Mischung von 14 g NiCl₂ + 6 H₂O und 5 cm³ 4-n. Natronlauge auf 200° her. Nach der Umsetzung war die überstehende Lösung, wie analytisch festgestellt wurde, ungefähr 2,5-m. an Nickelchlorid, also verdünnter als bei *Ferrari* und *Curti*. In der Tabelle 3 sind die Analysenergebnisse zusammen mit denjenigen von *Ferrari* und *Curti* wiedergegeben. Wie man sieht, ist unser Präparat fast genau gleich zusammengesetzt wie dasjenige von *Ferrari* und *Curti* und enthält nur ganz wenig mehr Hydroxyd, als der Formel NiCl₂, 1 Ni(OH)₂ entspricht. Da beide Präparate bei verschiedenen Konzentrationen hergestellt worden sind, so ist daraus zu schliessen, dass die vorliegende Verbindung eine ziemlich genau stöchiometrische und konstante Zusammensetzung hat. Der Wassergehalt des über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrockneten Präparates war praktisch Null.

¹⁾ Die Präparate waren nicht ganz gleichartig getrocknet, deshalb schwankte der Gehalt des höchstwahrscheinlich nur adsorptiv gebundenen Wassers; er ist aus diesem Grunde nicht mit in die Tabelle aufgenommen worden.

Das Präparat gab ein Röntgendiagramm, das in den wesentlichen Punkten mit dem von *Ferrari* und *Curti* angegebenen übereinstimmt (Fig. 1d). Es zeigt noch einen sehr intensiven Ring mit kleinerem Ablenkungswinkel sowie einige weitere schwächere Reflexe (vgl. Tabelle 4), dagegen fehlt der erste von *Ferrari* und *Curti* angegebene mit 100 indizierte schwache Reflex. Wir halten dafür, dass dieser von Resten nicht umgewandeltem Ausgangsmaterial, d. h. $\text{NiCl}_2 \cdot 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$ herrührt, denn er fällt mit dem intensivsten Ring dieser Verbindung zusammen.

2. Unter Berücksichtigung dieser Unterschiede sind wir zu einer andern Indizierung gekommen. In der Annahme, dass auch diese Verbindung ein „Einfachschichtengitter“ besitzt, haben wir den innersten Ring dem Schichtenabstand zugeordnet, den Wert von a zwischen demjenigen von Nickelchlorid und Nickelhydroxyd angenommen und das Diagramm mit Hilfe der *Hull'schen* Kurven zu indizieren versucht. Es gelang so eine Bezifferung, bei der noch einige Reflexe als „Überstrukturlinien“ übrig blieben. Da die Reflexe 100 und 200 fehlten, lag es nahe, anzunehmen, dass die Schichten rhomboedrisch angeordnet sind, wie beim reinen Nickelchlorid. Wir haben aus den $hk0$ das a und aus den 001 das c berechnet und mit Hilfe dieser Daten den Film rechnerisch zu indizieren versucht, was uns befriedigend gelungen ist. Bis auf eine sehr schwache Linie (Nr. 4, vgl. Fig. 1d) können allen Indices zugeordnet werden, die der Rhomboederbedingung gehorchen. Wir geben in der Tabelle 4 die mit Hilfe unserer Werte für $a = 3,265 \text{ \AA}$ und $c = 16,99 \text{ \AA}$ berechneten $\sin^2 \vartheta$ neben den beobachteten wieder. Zum Vergleich haben wir aus den Angaben von *Ferrari* und *Curti* ebenfalls die $\sin^2 \vartheta$ berechnet, und in der letzten Kolonne der Tabelle sind die Werte der $\sin^2 \vartheta$ angeführt, wie sie bei der von diesen Forschern gewählten Bezifferung und den von ihnen angegebenen Gitterdimensionen erhalten werden. Bei der von uns vorgeschlagenen Indizierung erhält man bessere Übereinstimmung.

Für die Dichte dieser Verbindung erhielten wir den Wert 3,58; daraus berechnet sich das Volumen eines Formelgewichtes $\text{NiCl}(\text{OH})$ zu $51,6 \text{ \AA}^3$. Die oben mitgeteilten Gitterdimensionen ergeben für das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle den Wert $52,3 \text{ \AA}^3$, es entspricht dies zugleich dem Volumen des „Zellteilstückes“.

Demnach kommen auf die hexagonale Elementarzelle drei, auf die rhomboedrische eine Molekel $\text{NiCl}(\text{OH})$. Jedes der Ionen kann also einen festen Gitterplatz einnehmen und als wahrscheinliche Anordnung ergibt sich, dass Schichten von Nickelionen auf der einen Seite von Chlor-, auf der andern von Hydroxylionen bedeckt sind, ähnlich wie beim basischen

Cadmiumchlorid $\text{CdCl}(\text{OH})^1$; diese Schichten sind rhomboedrisch übereinander angeordnet wie beim reinen Nickelchlorid. Nebstdem bleibt die Möglichkeit offen, dass die Chlor- und Hydroxylionen statistisch über die ihnen zukommenden Gitterplätze verteilt sind. Die Frage der genauen Lage der Anionen kann nur auf Grund einer Diskussion der Intensität der Reflexe entschieden werden; wir werden später hierauf zurückkommen.

Tabelle 3.
Zusammensetzung der Verbindung $\text{NiCl}_2, 1 \text{Ni}(\text{OH})_2$.

Präp. Nr.	Konz. d. Lösg. gesätt.	Analyse		Verhältnis	Zusammensetzung	Dichte
		Ni %	Cl %			
60	2,5-m.	52,90	31,03	1:1,058	$\text{NiCl}_{0,97}(\text{OH})_{1,03}$	3,576
F. & C.	gesätt.	51,65	30,07	1:1,075	$\text{NiCl}_{0,965}(\text{OH})_{1,035}$	—

Tabelle 4.
Indizierung des Röntgendiagramms von $\text{NiCl}_2, 1 \text{Ni}(\text{OH})_2$.

Diagramm Nr. 60			Diagramm von F. & C.		
Ind.	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	Ind.	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
003	0,0187	0,0185	—	—	—
—	—	—	100	0,0676	0,0664
102	0,0831	0,0823	101	0,0829	0,0814
105	0,1267	0,1253	102	0,1272	0,1262
009	0,1642	0,1662	—	—	—
107	0,1745	0,1745	—	—	—
108	0,2026	0,2053	—	—	—
110	0,2241	0,2222	111	0,2240	0,2140
113	0,2410	0,2406	004	0,2430	0,2401
0012	0,2942	0,2954	201	0,2820	0,2800
201	—	0,2982	104	0,3090	0,3062
202	0,3037	0,3045	—	—	—
205	0,3464	0,3474	—	—	—
119	0,3884	0,3875	203	0,4010	0,4000
1112	—	0,5175	212	0,5180	0,5250
211	0,5147	0,5204	—	—	—
212	0,5270	0,5266	006	0,5330	0,5405
215	0,5689	0,5697	115	0,5700	0,5745
217	0,6183	0,6187	—	—	—
300	0,6671	0,6666	—	—	—
303	0,6832	0,6850	—	—	—

¹⁾ Hoard und Grenko, Z. Kryst. **87**, 110 (1934). In der vorhergehenden Arbeit, Helv. **19**, 469 (1936), irrtümlicherweise unrichtig zitiert.

4. Die Verbindung $NiBr_2, 3 Ni(OH)_2$.

1. Wir haben auch das von *Ferrari* und *Curti* beschriebene $NiBr_2, 3 Ni(OH)_2$ erhalten. Es bildet sich erst bei Temperaturen höher als 100° . Zu seiner Herstellung erhitzten wir wie beim Chlorid Mischungen von Nickelbromidlösungen und Natronlauge im Einschmelzrohr auf 200° . Die nach erfolgter Umsetzung in den verschiedenen Proberöhren über dem Bodensatz herrschende Nickelbromidkonzentration lag, wie analytisch festgestellt wurde, zwischen den Grenzen 0,5-m. und 2,5-m. Röntgenographisch ergab sich, dass innerhalb dieses Konzentrationsintervalls stets die gleiche Verbindung entsteht. Nach den Versuchen von *Ferrari* und *Curti* bildet sie sich bei 180° auch in gesättigter Nickelbromidlösung.

Die Analysenergebnisse der zwei bei den obenerwähnten Konzentrationen erhaltenen Präparate sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Wir haben die von *Ferrari* und *Curti* für das aus gesättigter Bromidlösung gewonnene Präparat angegebenen Analysendaten umgerechnet und mit in die Tabelle aufgenommen. Die Präparate wurden vor der Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, enthielten aber trotzdem noch ca. 1—3% überschüssiges Wasser, das aber höchst wahrscheinlich nur adsorbiert war, es ist deshalb nicht mit in die Tabelle aufgenommen worden.

Die analysierten Präparate entstammen Lösungen, die ein sehr weites Konzentrationsgebiet umfassen, trotzdem schwankt die Zusammensetzung nur wenig um den Mittelwert $NiBr_2, 3 Ni(OH)_2$. Das vorliegende basische Bromid hat also ein viel engeres Homogenitätsgebiet als das entsprechende basische Chlorid.

2. Die Röntgendiagramme der zwei näher untersuchten Präparate sind sehr ähnlich, beim hydroxydreichereren sind die Reflexe deutlich nach grösseren Ablenkungswinkeln verschoben. Sie lassen sich mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven indizieren, und wir sind zu der gleichen Bezifferung gekommen wie *Ferrari* und *Curti* (Fig. 1e). Einige äusserst schwache Linien können nicht zugeordnet werden, es handelt sich bei diesen wohl um „Überstrukturlinien“. Sieht man von ihnen ab, so ergibt sich aus dem Röntgendiagramm ohne weiteres, dass das vorliegende Bromid mit dem entsprechenden basischen Chlorid isomorph ist.

Die Dimensionen der Elementarzelle und die bei ihrer Berechnung erreichte Genauigkeit folgen aus der Tabelle 6. Die Elementarzelle des hydroxydreichereren Präparates ist etwas kleiner.

Wir bestimmten auch die Dichte der zwei Präparate. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle mitaufgeführt. Berechnet man daraus die Volumina eines Formelgewichtes $NiB_x(OH)_y$, so erhält man $52,0 \text{ \AA}^3$ für das hydroxyreichere und $51,2 \text{ \AA}^3$ für das hydroxyd-

ärmere Präparat, während aus den Gitterdimensionen für die Volumina der Elementarzelle 50,4 Å³ bzw. 51,3 Å³ gefunden wurde. Da das mitadsorbierte Wasser nicht in Rechnung gebracht werden kann, so ist kaum eine bessere Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Volumina zu erwarten, und es wird also auch durch die Dichtebestimmung die vorgeschlagene Struktur bestätigt.

Tabelle 5.
Zusammensetzung der Verbindung NiBr₂, 3Ni(OH)₂

Präp. Nr.	Konz. der Lösung	Analyse		Verhältnis	Zusammensetzung	Dichte
		Ni %	Cl %			
150	0,5-m.	47,45	30,10	1:3,28	NiBr _{0,468} (OH) _{1,532}	3,904
151	2,5-m.	45,81	30,96	1:3,04	NiBr _{0,493} (OH) _{1,506}	4,014
F.&C.	gesätt.	46,97	33,30	1:2,85	NiBr _{0,52} (OH) _{1,48}	—

Tabelle 6.
Dimensionen der Elementarzelle von NiBr₂, 3Ni(OH)₂

Ind.	Präparat Nr. 150			Präparat Nr. 151		
	∅ korr.	a	c	∅ korr.	a	c
001	7°39'		5,78	7°36'		5,825
100	16°15'	3,175		16°09'	3,195	
003	23°21'		5,815	23°21'		5,815
110	29°06'	3,166		29°00'	3,18	
104	36°48'	3,17 ¹⁾	5,78	36°45'	3,19 ¹⁾	5,81
300	57°15'	3,172		56°45'	3,19	
Mittelwerte:		3,17	5,79		3,19	5,82

3. Zum Vergleich sind in der Tabelle 7 die Gitterdimensionen des Nickelhydroxyds²⁾, der reinen Halogenide³⁾ und der basischen Salze zusammengestellt. Für die rhomboedrischen Strukturen ist der Schichtenabstand $c' = c/3$ der hexagonalen Zelle angegeben. Für die basischen Salze mit grösserem Homogenitätsbereich ist der der Idealformel am nächsten liegende Wert eingesetzt.

Auffallend ist, dass ähnlich wie bei den Kobalthalogeniden die Aufweitung des Gitters beim Ersatz der Hydroxylionen durch Halogenionen in der c -Richtung wesentlich grösser ist als in der a -Richtung. Das Achsenverhältnis c'/a ist deshalb beträchtlich grösser als beim Hydroxyd und sogar grösser als beim

¹⁾ Der Wert für a eingesetzt und c berechnet.

²⁾ Lotmar und Feitknecht, Z. Kryst. **93**, 368 (1936). Die in Helv. **19**, 471 benutzten Werte für Co(OH)₂ sind der gleichen Arbeit entnommen.

³⁾ Die Daten wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen und auf die hexagonale Zelle umgerechnet.

reinen Halogenid. Es ist fast genau gleich wie bei den entsprechenden basischen Kobalthalogeniden, obschon bei diesen die Verteilung der Anionen eine andere ist.

Tabelle 7.

Gitterdimensionen von $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Nickelhalogenid und bas. Nickelhal.

	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	NiCl_2	NiBr_2	$\text{NiCl}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$	$\text{NiCl}(\text{OH})$	$\text{NiBr}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$
a	3,117	3,51	3,72	3,18	3,26	3,19
c'	4,595	5,77	6,10	5,48	5,67	5,82
c'/a	1,462	1,64	1,64	1,72	1,74	1,82
V. Z.	38,68	61,56	72,91	47,87	52,31	51,29

4. Schliesslich sind in der Fig. 2 die Volumina der Elementarzellen der basischen Halogenide in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Wie bei den entsprechenden basischen Kobalthalogeniden liegen sie nicht auf den Verbindungsgeraden Hydroxyd/Halogenid. Es wird auch hier durch den Ersatz der Hydroxylionen durch Halogenionen das Gitter stärker als additiv aufgeweitet.

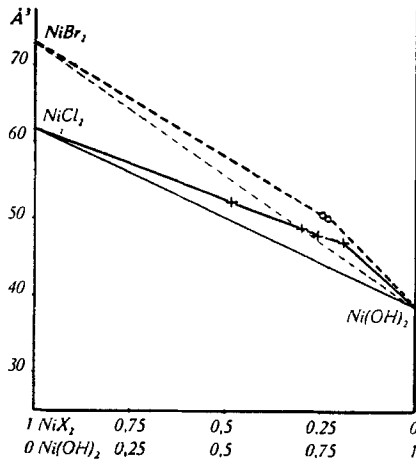


Fig. 2.

In der Mischreihe der hydroxydreichen basischen Chloride ändern sich die Volumina innerhalb der Fehlergrenzen additiv mit der Zusammensetzung. Die Verbindungsgerade führt zum Volumen des reinen Chlorids, und auf dieser Geraden liegt auch das Volumen des $\text{NiCl}(\text{OH})$. Das hydroxydreichste basische Chlorid hat die am stärksten gelockerte Struktur, und dies mag der Grund sein, dass keine kontinuierliche Mischbarkeit bis zum Hydroxyd besteht, trotz gleichem Gitterbau.

5. Zusammenfassung.

1. Bei der Hydrolyse von Nickelhalogenidlösungen sehr verschiedener Konzentration konnten bei Temperaturen von 100° und darüber zwei verschiedene basische Chloride und ein basisches Bromid erhalten werden.

2. Aus Chloridlösungen mittlerer Konzentration scheidet sich eine Verbindung aus, die einen ziemlich grossen Homogenitätsbereich besitzt; das Verhältnis Nickelchlorid zu Nickelhydroxyd schwankt innerhalb der Grenzen von 1:1,9 bis 1:4,3. Entsprechend der mittleren Zusammensetzung kann ihr die Formel $\text{NiCl}_2, 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$ gegeben werden. Unter konzentrierter Lösung entsteht die ziemlich genau stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung $\text{NiCl}_2, 1 \text{Ni}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{NiCl}(\text{OH})$.

3. Das basische Nickelbromid ist nicht genau konstant zusammengesetzt, besitzt aber nur ein enges Homogenitätsgebiet, das Verhältnis Bromid zu Hydroxyd schwankt zwischen 1:2,8 und 1:3,3; die Idealformel ist demnach $\text{NiBr}_2, 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$.

4. Das hydroxydreichere basische Chlorid und das basische Bromid sind miteinander isomorph und kristallisieren im C6-Typ. Chlor- und Hydroxylionen sind statistisch über die ihnen zukommenden Gitterplätze verteilt. Sie besitzen den gleichen Gittertyp wie das Hydroxyd, das Volumen der Elementarzelle und das Achsenverhältnis c/a sind aber wesentlich grösser. Sie sind deshalb nicht kontinuierlich mit Hydroxyd mischbar und sind als besondere Verbindungen zu betrachten.

5. Das $\text{NiCl}(\text{OH})$ besitzt eine hexagonal-rhomboedrische Zelle wie das reine Nickelchlorid. Die Chlorionen können auf der einen, die Hydroxylionen auf der andern Seite der Nickelschicht angeordnet sein, nicht ausgeschlossen ist eine statistische Verteilung der Anionen über die ihnen zukommenden Gitterplätze.

6. Alle hier beschriebenen Nickelhalogenide gehören zu der Klasse der basischen Salze mit „Einfachschichtengitter“.

Bern, Chemisches Institut der Universität.
