

Tabelle 4.

Inflexionen oder sehr flache Banden.

410 m μ Adamsit	268 m μ Äthyl-arsin-dichlorid
350 m μ Clark I	260 m μ Clark II und Lewisit III
340 m μ Clark II	258 m μ Brom-benzylcyanid
325 m μ Brom-benzylcyanid	253 m μ Arsenrichlorid und Lewisit II
300 m μ Adamsit	245 m μ Clark I
291 m μ Brom-acetophenon	235 m μ Benzylbromid und Xylylbromid
290 m μ Clark I und Clark II	unter 220 m μ Lost (?)
274 m μ Lewisit I Benzylbromid und Xylyl- bromid	

Praktisch findet sich der Kampfstoff in der Luft, auf der Erde, auf Gegenständen usw. Aus der Luft kann er durch ein Adsorbens kondensiert und mit Hexan eluiert werden. Aus Erdproben lässt er sich mit Hexan extrahieren; Gegenstände werden je nach ihrer Natur mit Hexan extrahiert oder abgespült. Der Hexanauszug eignet sich nach einer allfälligen Vorreinigung zur Spektroskopie, wobei in vielen Fällen das halbquantitative und sehr rasch auszuführende *Hartley-Baly-Verfahren* ausreicht. Quantitative Versuche wurden mit Erfolg durchgeführt¹⁾.

Da der gefährlichste Kampfstoff, Lost, im untersuchten Spektralbereich keine sehr charakteristische Absorption aufweist, werden wir diese Verbindung noch im Vakuumspektrographen untersuchen.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

155. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle

von W. Feitknecht.

V. Über basische Kobaltnitrate

(XV. Mitteilung über basische Salze)

von W. Feitknecht und G. Fischer.

(20. X. 36)

1. Einleitung.

Basische Nitrate des Kobalts sind verschiedentlich beobachtet und beschrieben worden. *Winkelblech*²⁾ erhielt beim Versetzen von Kobaltnitratlösung mit verdünntem Ammoniak einen blauen Niederschlag, der beim Zutritt von Luft grün wurde, und für den er analy-

¹⁾ Diss. Pólya, Zürich (1936).

²⁾ A. 13, 155 (1835).

tisch die Formel $6 \text{CoO}, 1 \text{N}_2\text{O}_5, 5 \text{H}_2\text{O}$ fand. *Braun*¹⁾ hielt die grüne Farbe für die Mischfarbe von blauem basischem Salz und gelbem Kobalt(III)nitrit, das sich nach ihm bei der Oxydation bilden soll. Wie wir im folgenden zeigen werden, wird der erste blaue Niederschlag auch beim Altern unter Luftausschluss grün. Die von *Winkelblech* hergestellte Verbindung entspricht unserm „grünen“ basischen Kobaltnitrat.

Auch *Habermann*²⁾ hat ein basisches Kobaltnitrat beschrieben, das er ebenfalls durch Fällen von Kobaltnitratlösung mit ungenügenden Mengen Ammoniak erhalten hat. Er gibt an, dass die innern nicht oxydierten Anteile des Präparates eine „keineswegs schöne“, blaue Farbe aufwies und die Zusammensetzung $4 \text{CoO}, 1 \text{N}_2\text{O}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ ergaben. Aus unsern Erfahrungen folgt, dass der hohe Nitratgehalt wahrscheinlich durch mitgefälltes Kobaltnitrat verursacht ist, und dass die Verbindung identisch ist mit unserm „grünen“ basischen Nitrat.

Vor einiger Zeit ist mitgeteilt worden, dass dieses grüne basische Nitrat eine ähnliche Konstitution besitzt wie die basischen Zinksalze³⁾. Wir haben diese Beobachtung weiter verfolgt und die basischen Kobaltnitrate einer systematischen Untersuchung unterworfen, wobei die früher entwickelten Gesichtspunkte⁴⁾ wegleitend waren. Es wurde dabei neben dem oben erwähnten grünen basischen Salz eine weitere rosagefärbte Verbindung erhalten.

2. Bildung der basischen Kobaltnitrate.

a) Das grüne basische Kobaltnitrat.

Kobaltnitratlösungen zeigen beim Fällen mit Alkalilauge ein ähnliches Verhalten wie die Halogenidlösungen⁵⁾. Die ersten Fällungsprodukte sind, wie das schon *Winkelblech* und *Habermann* beobachtet haben, blau, der Übergang in Grün erfolgt bei vollkommenem Sauerstoffausschluss aber langsamer als bei den Halogeniden, und die Farbe hat auch bei den Endprodukten stets noch einen Stich ins Blaue (75 el nach *Ostwald*), ist also etwas von derjenigen der basischen Halogenide verschieden. Die Präparate dieser Farbe enthalten kein dreiwertiges Kobalt, sie lösen sich in verdünnter Salzsäure ohne Chlorentwicklung.

Reines basisches Nitrat erhält man nur, wenn mit kleinen Mengen verdünnter Natronlauge gefällt wird. Es zeigt dann ein charakteristisches Röntgendiagramm mit nur 5 Ringen (vgl. Fig. 1a).

¹⁾ Z. anal. Ch. **7**, 313 (1868).

²⁾ M. **5**, 442 (1884) (die Angaben im *Gmelin*, 8. Auflage, Syst. Nr. 38, S. 262, weichen von denjenigen der Originalarbeit von *Habermann* etwas ab).

³⁾ *Feitknecht*, Helv. **16**, 427 (1933).

⁴⁾ *Feitknecht*, Helv. **18**, 28 (1935).

⁵⁾ *Feitknecht* und *Fischer*, Helv. **18**, 555 (1935).

Versetzt man mit mehr als etwa $\frac{1}{3}$ der äquivalenten Laugenmenge oder mit Lauge, die konzentrierter als ca. 0,5-n ist, so enthält der Niederschlag, auch wenn von konzentrierter Kobaltnitratlösung ausgegangen wird, wie röntgenographisch leicht nachzuweisen, neben dem basischen Nitrat stets auch Hydroxyd. Das gleiche trifft zu, wenn bei höherer Temperatur gefällt wird. Offenbar bildet sich bei stärkerer lokaler Anreicherung der Hydroxylionen am Orte der Fällung Hydroxyd, das nachher beim Vermischen mit der Nitratlösung nicht in basisches Nitrat übergeführt wird.

Die durch Fällen erhaltene Form des grünen basischen Nitrats, die aus mehr oder weniger dichten Gelflocken besteht und durch das oben beschriebene Röntgendiagramm charakterisiert wird, soll als Bildungsform *a* bezeichnet werden. Verschieden hergestellte Präparate können sich röntgenographisch noch etwas unterscheiden, so sind bei Produkten, die aus konzentrierter Nitratlösung erhalten wurden, die Intensitäten der beiden innern Reflexe etwas grösser als bei solchen, die aus verdünnter Lösung ausgefällt wurden.

Beim Verfolgen der Alterung war zu berücksichtigen, dass, wie schon *Winkelblech* sowie *Braun* beobachtet haben, das basische Nitrat durch Luftsauerstoff leicht oxydiert wird. Dabei geht seine Farbe über ein leuchtendes Grün in Gelb- und schliesslich Braungrün über. Diese Oxydation wird gegenwärtig weiter verfolgt¹⁾. Die Aufnahme von geringen Mengen von Sauerstoff bewirkt nur eine geringe Kontraktion des Gitters des basischen Nitrats.

Bei den meisten Alterungsversuchen wurden die Niederschläge in verschlossenen Reagensgläsern aufbewahrt, es wurde dann im wesentlichen nur die oberste Zone oxydiert, und zwar bis zum braungrünen Endprodukt der Oxydation, die untern Teile blieben grün. Nachträgliche Versuche haben gezeigt, dass auch diese eine ganz geringe Oxydation erleiden, möglicherweise durch Sauerstoff, der schon während der Fällung vom Niederschlag aufgenommen wurde. Es wurden nachträglich einige Versuche ausgeführt, bei denen sauerstofffreie Lösungen gefällt wurden und bei denen die Alterung unter vollständigem Sauerstoffausschluss verfolgt wurde. Der Alterungsvorgang verläuft bei den beiden Arbeitsweisen nicht ganz gleich, und die Alterungsprodukte unterscheiden sich etwas voneinander. Dagegen scheint die Lage der Gleichgewichte durch eine geringfügige Oxydation nicht wesentlich beeinflusst zu werden, so dass die unten darüber gemachten Angaben ihre Gültigkeit behalten, obschon sie nach der ersten Arbeitsweise erhalten wurden.

Der Verlauf der Alterung ist stark abhängig von der Konzentration der überstehenden Lösung und der Beschaffenheit des

¹⁾ Über die vorläufigen Ergebnisse dieser Untersuchung wurde an der Sitzung der Schweiz. Chem. Ges. in Solothurn berichtet, vgl. *W. Feitknecht* und *W. Bédert*, Mitt. Schweiz. Nat. Ges. 1936.

Bodenkörpers. Mit verdünnter Lauge erhaltene Niederschläge, die aus reinem basischem Nitrat bestehen und nach der ersten Arbeitsweise aufbewahrt werden, verändern sich, nachdem einmal die Farbe nach Grün umgeschlagen hat, auch unter verdünnter Lösung (ca. 0,1-m) äusserlich nicht mehr. Im Laufe einiger Monate scheidet sich daraus etwas Hydroxyd in Form grösserer rosettenartiger Aggregate aus. Das basische Nitrat bleibt zur Hauptsache unverändert gelförmig. Sein Röntgendiagramm unterscheidet sich von demjenigen des Ausgangsmaterials insofern, als es in der Nähe des zweiten Ringes einen weitem aufweist (Fig. 1 b). Es sollen im folgenden Produkte, die ein derartiges Diagramm geben, als Bildungsformen *b* bezeichnet werden. Diese Form *b* ist stets etwas oxydiert und es muss vorläufig dahingestellt bleiben, wie weit der neu hinzugekommene Röntgenreflex darauf zurückzuführen ist.

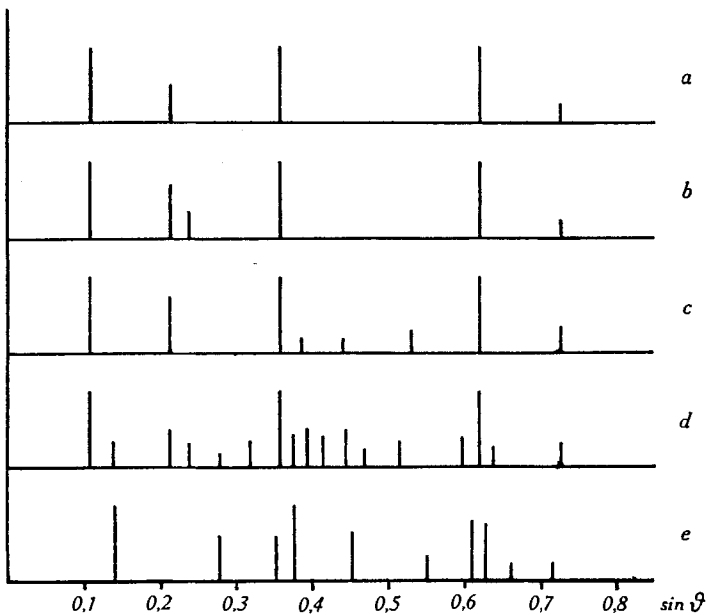


Fig. 1.

- a) Grünes basisches Nitrat, Form *a*; b) dasselbe, Form *b*; c) dasselbe, Form *c*;
 d) dasselbe, Form *d*; e) rosafarbiges basisches Kobaltnitrat.

Lässt man Niederschläge, die mit konzentrierterer Lauge erhalten wurden, also etwas Hydroxyd enthalten, in analoger Weise altern, so bilden sich darin im Laufe weniger Tage grössere rosafarbige Flocken von Hydroxyd. Die Umwandlung schreitet besonders rasch bei grösserer Verdünnung weiter, und bis zu einer Konzentration von fast 0,2-m. bildet sich schliesslich reines Kobalhydroxyd. Dieses tritt dabei hochdispers in Flocken, die dem

Ausgangsmaterial substituiert sind, auf, ist also morphologisch stark verschieden von dem aus reinem basischem Salz entstandenen. Die bei der Fällung gebildeten Keime von Hydroxyd wirken also stark beschleunigend auf die Umwandlung, und die grosse Haltbarkeit von reinem basischem Salz in verdünnter Lösung ist demnach vor allem bedingt durch die geringe Keimbildungsgeschwindigkeit des Hydroxyds. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist, ähnlich wie beim basischen Chlorid, bei schwach oxydierten Produkten noch wesentlich langsamer.

Bei höherer Konzentration ist das Endprodukt der Alterung grünes basisches Salz. Es wandeln sich auch Niederschläge, bei denen sich beim Fällen Hydroxyd bildet, in diese um, allerdings bedarf dieser Prozess mehrerer Monate. Interessant ist, dass sich die Menge des Hydroxyds zunächst vermehrt. Es ist dies äusserlich schon daran zu erkennen, dass einzelne Gelflocken des ursprünglich einheitlich blaugrünen Niederschlags rosafarbig werden. Röntgenographisch ist eine Zunahme der Intensität der Reflexe des Hydroxyds festzustellen. Die vorhandenen Keime von Hydroxyd bewirken demnach, obschon das Hydroxyd bei diesen Konzentrationen instabil ist, dass sich aktive Anteile des basischen Salzes zunächst in ersteres umwandeln, und erst nachträglich bildet sich daraus wieder die stabile Form des grünen basischen Salzes.

Werden die Niederschläge nicht sehr gut vor Sauerstoffzutritt geschützt, so bleiben sie gelförmig und erweisen sich röntgenographisch als Form *b*.

Lässt man die Niederschläge dagegen in sehr sauerstoffarmer Umgebung oder unter vollkommenem Sauerstoffabschluss altern, so gehen die Gelflocken allmählich in lose Verbände äusserst kleiner länglicher Teilchen, Somatoide, über, die im polarisierten Licht aufhellen. Obschon also diese Präparate aus Krystallindividuen von mikroskopischer Sichtbarkeit bestehen, geben sie ein Röntgendiagramm, das als intensive Reflexe nur die fünf Ringe der Form *a* aufweist, allerdings ganz scharf und unverbreitert. Nebst dem treten wenige weitere schwache Ringe auf, deren Zahl und Lage abhängt von der Konzentration der Lösung, unter der die Alterung stattfand. Die Diagramme sind linienreicher bei Präparaten aus konzentrierter Lösung. Sämtliche in dieser Weise erhaltenen Formen des basischen Nitrats sollen vorläufig als Bildungsformen *c* bezeichnet werden, wobei dahingestellt bleiben soll, ob eine weitere Unterteilung möglich und zweckentsprechend ist.

In konzentrierten Lösungen (ca. 2-m. und konzentrierter) wandelt sich das grüne basische Nitrat ziemlich rasch in das rosafarbige um.

Sämtliche Alterungsversuche bei höherer Temperatur wurden bei nicht vollkommenem Ausschluss von Sauerstoff durch-

geführt. Sie dienen hauptsächlich zur Festsetzung der Beständigkeitsgrenzen des grünen basischen Nitrats, über die weiter unten berichtet wird. Die Umsetzungen sind auch unter diesen Bedingungen stark gehemmt und die Gleichgewichte stellen sich nur ausserordentlich langsam ein. Soweit das grüne basische Nitrat nicht in Hydroxyd oder rosafarbiges basisches Salz übergeht, bleibt es gelförmig und gibt das Diagramm der Form *a*, auch nach mehrtägigem Erhitzen bei sehr geringer Oxydation. Ob bei vollkommenem Sauerstoffausschluss oder noch längerem Erwärmen ebenfalls mikrokristalline Formen auftreten können, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Die Bildung von basischem Nitrat durch Umsetzen von Magnesiumhydroxyd in Nitratlösung wurde ebenfalls fast ausschliesslich in nicht ganz sauerstofffreien Lösungen untersucht. Ähnlich wie bei den Bromidlösungen ist die Umwandlung nur in konzentrierten Lösungen vollständig. Schon bei Konzentrationen kleiner als ca. 1-m., also wesentlich höher als beim Bromid, kommt die Reaktion rasch zum Stillstand, und das Magnesiumhydroxyd bleibt zur Hauptsache unverändert. Der Grund für dieses Verhalten ist auch hier in einer Passivierung des Magnesiumhydroxyds durch adsorbiertes Kobalthydroxyd resp. basisches Salz zu erblicken.

Das in dieser Weise bei Zimmertemperatur erhaltene basische Nitrat zeigt mikroskopisch die Form des Ausgangsmaterials, ist diesem also substituiert; die Körner hellen im polarisierten Licht unregelmässig auf. Die Röntgendiagramme so hergestellter Präparate sind identisch mit denen der Bildungsform *b*.

Bei 100° gelingt es in dieser Weise nur schwer, reines grünes Nitrat zu erhalten, denn bei Konzentrationen grösser als ca. 1-m. bildet sich direkt das rosafarbige basische Nitrat, und bei grösserer Verdünnung bleibt die Umsetzung auch bei dieser Temperatur unvollkommen.

Zur Gewinnung eines möglichst gut krystallisierten Präparates zur Strukturermittlung wurde, analog wie beim Bromid, Magnesiumhydroxyd bei 50° unter einer ca. 1,25-m. Lösung umgesetzt. Dabei wurde in einem ersten Versuch das Magnesiumhydroxyd, in einer lufthaltigen Lösung unter zeitweisem Umschütteln umgesetzt, in einem zweiten wurde während der ganzen Umsetzung Wasserstoff durchgeleitet. Die in den zwei Fällen erhaltenen Präparate erwiesen sich morphologisch und röntgenographisch als etwas verschieden.

Das nach der ersten Methode erhaltene Präparat bestand aus sehr kleinen länglichen, im polarisierten Licht aufhellenden Teilchen, es war rein grün und erwies sich als leicht oxydiert. Nach dem Röntgendiagramm ist es den Bildungsformen *c* zuzuordnen.

Das nach der zweiten Methode erhaltene Präparat bestand aus Körnern, die dem Ausgangsmaterial substituiert sind, und zeigte

weniger doppelbrechende Teilchen, und seine Farbe war mehr blaugrün. Es erwies sich als fast gar nicht oxydiert. Das Röntgendiagramm dieses Präparates enthält neben den fünf Ringen der Form *a* eine grössere Anzahl weiterer schwächerer Reflexe, deren Lage zur Hauptsache aber nicht mit den schwachen Reflexen der Formen *c* übereinstimmt. Wir möchten sie deshalb als besondere Form *d* bezeichnen. Wahrscheinlich würden durch Veränderung der Bildungsbedingungen auch für diese Form *d* noch verschiedene Variationen gefunden.

Es ist möglich, dass die Verschiedenheit der zwei oben beschriebenen Präparate nicht allein auf die An- oder Abwesenheit von geringen Mengen Sauerstoff zurückzuführen ist, sondern dass zum Teil auch die durch die Wasserstoffeinleitung bewirkte Rührung verantwortlich zu machen ist, die ein rascheres und gleichmässigeres Durchreagieren des Magnesiumhydroxyds gewährleistet.

Zusammengefasst ergibt sich: Die verschiedenen Herstellungsverfahren führen zu Bildungsformen, die sich auch im Röntgendiagramm zum Teil ziemlich stark unterscheiden. Die Verschiedenheiten sind nicht nur, wie etwa bei den grünen basischen Halogeniden, auf verschieden grosse Fehlordnung oder Unterschiede der Teilchengrösse zurückzuführen. Die Unterschiede in der Lage der neben den 5 Hauptreflexen vorhandenen Ringe deuten vielmehr darauf hin, dass es sich ähnlich wie beim basischen Sulfat um Bildungsformen mit Verschiedenheiten des Feinbaus handelt¹⁾.

Nach den vorangehenden Ausführungen lassen sich mindestens 4 Hauptformen unterscheiden, für deren Bildungsbedingungen sich vorläufig das folgende Bild ergibt:

Die Form *a* entsteht stets bei rascher Fällung von Nitratlösung mit Alkalilauge, und zwar in verdünnter wie in konzentrierter Lösung.

Die Form *b* bildet sich beim Altern der Form *a* bei Zimmertemperatur bei Anwesenheit von geringen Mengen von Sauerstoff, ferner beim Umsetzen von Magnesiumhydroxyd in lufthaltigen konzentrierten Lösungen von Kobaltnitrat.

Die Formen *c* entstehen aus der Form *a* beim Altern unter ganz oder fast vollkommenem Ausschluss von Sauerstoff, ferner beim Umsetzen von Magnesiumhydroxyd in konzentrierter Nitratlösung bei 50° unter Luftzutritt. Sie zeigen unter sich noch eine beträchtliche Variabilität.

Die Form *d* wurde beim Umsetzen von Magnesiumhydroxyd in konzentrierter Nitratlösung unter Einleiten von Wasserstoff bei 50° erhalten.

¹⁾ Feitknecht, Helv. **18**, 28 (1934); Feitknecht und Fischer, Helv. **18**, 40 (1934).

Es sei nochmals betont, dass nur für die Form *b* ein Gehalt an dreiwertigem Kobalt möglicherweise wesentlich ist, die andern Formen sind reine zweiwertige Kobaltverbindungen oder enthalten so wenig dreiwertiges Kobalt, dass es ohne merkbaren Einfluss ist.

b) Das rosafarbige basische Kobaltnitrat.

In konzentrierten Kobaltnitratlösungen wandelt sich das grüne basische Nitrat in eine rosafarbige Verbindung um. Bei Zimmertemperatur erfolgt diese Umsetzung erst in Lösungen konzentrierter als ca. 2-m. und führt zu einem hochdispersen, dem Ausgangsmaterial substituierten Produkt.

Bei 100° wandelt sich das grüne basische Nitrat rasch um bis zu einer Konzentration von ungefähr 1,2-m. Ähnlich wie beim Bromid erleidet die Umwandlungsgeschwindigkeit bei dieser Konzentration ein starkes Absinken und täuscht leicht ein falsches Gleichgewicht vor. Es findet aber auch noch bis zu wesentlich grösserer Verdünnung eine sehr langsame Umsetzung statt, so wurde bei einem Versuch, bei dem der Bodenkörper während drei Wochen unter einer ca. 0,6-m. Lösung erhitzt wurde, ein ganz kleiner Teil des grünen Salzes in das rosafarbige umgewandelt.

Das bei höhern Konzentrationen rasch gebildete rosafarbige Salz ist hochdispers und dem Ausgangsmaterial substituiert. Entsteht es langsam, so wächst es zu garbenförmigen Nadelbüscheln aus, die Doppelbrechung zeigen, also deutlich kristallin sind.

Die Farbe ist nicht bei allen Präparaten gleich. Abgesehen von den durch den Dispersitätsgrad bedingten Unterschieden in der Tiefe der Färbungen sind auch Variationen des Farbtons zu beobachten, und zwar von rosafarbig bis hellviolett (83 ge bis 83 ee nach *Ostwald*).

Die gleiche Verbindung erhält man, wie schon erwähnt, direkt, wenn Magnesiumhydroxyd in konzentrierter Kobaltnitratlösung in der Wärme umgesetzt wird. Die Bildung hört ungefähr bei der gleichen Konzentration auf wie die Umwandlung des grünen basischen Nitrats, d. h. bei einer Konzentration von ungefähr 1-m.

Alle unter den verschiedensten Bedingungen hergestellten Präparate geben, trotz weitgehenden morphologischen Unterschieden, das gleiche Röntgendiagramm. Es ist recht linienarm und zeigt Ringe verschiedener Schärfe (vgl. Fig. 1e, der Linienverbreiterung wurde bei dieser schematischen Wiedergabe nicht Rechnung getragen).

3. *Stabilität und Haltbarkeit der basischen Kobaltnitrate.*

Den Ausführungen über die Bildung und Umwandlung der basischen Nitrate ist zu entnehmen, dass deren Bildung und Umwand-

lung stark gehemmt ist, und dass deshalb die Gleichgewichtskonzentrationen schwer, unter Umständen gar nicht zu ermitteln sind.

Da die Umwandlung des grünen basischen Nitrats durch Keime von Hydroxyd stark beschleunigt wird, so wurde zur Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration Hydroxyd/grünes basisches Nitrat 1-m. Kobaltnitratlösung mit 1-n. Natronlauge gefällt. Es wurde in einer Versuchsreihe die Menge der Natronlauge stufenweise gesteigert und so ein ziemlich grosses Konzentrationsgebiet erfasst. Die Alterung erfolgte nicht unter vollkommenem Ausschluss des Sauerstoffs, es wurden vielmehr, wie früher erwähnt, die untern Anteile einfach durch die obern Schichten vor Oxydation geschützt. Es bildete sich in den Reagensgläsern oben auf dem Bodensatz eine Zone von etwa 1 cm Dicke, die aus braunem oxydiertem basischem Nitrat bestand. Darunter befand sich, von der ersten Zone scharf abgetrennt, ein mehrere cm hoher Bodensatz des grünen, nur ganz wenig oxydierten Nitrates.

Die Versuchsreihe wurde 15 Monate lang stehengelassen, und da in den letzten Monaten keine Veränderungen mehr zu beobachten waren, durfte angenommen werden, dass sich Gleichgewicht eingestellt hatte.

In den Mischungen mit geringem Laugenzusatz, d. h. bei grösserer Konzentration der überstehenden Lösung, erwies sich der grüne Anteil des Bodensatzes röntgenographisch als reines basisches Nitrat. Das bei der Fällung gebildete Hydroxyd hatte sich also hier in basisches Salz umgewandelt. Unter den verdünnteren Lösungen war der Bodenkörper ganz in rosafarbiges Hydroxyd übergegangen.

Nur in einem einzigen Versuchsglas mittlerer Konzentration bestand der Bodenkörper aus Hydroxyd und basischem Salz. Dabei hatten sich verschiedene Zonen ausgebildet, zuoberst war wieder eine solche von oxydiertem braunem basischem Nitrat, dann folgte eine solche von rosafarbigem Hydroxyd, die allmählich in die des grünen basischen Salzes überging. Das basische Salz entsprach der Bildungsform *c*. Die Bildung einer obern Zone von reinem Hydroxyd ist so zu verstehen, dass aus den obern Schichten das bei der Umsetzung frei werdende Nitrat in die darüberstehende verdünntere Lösung diffundieren konnte, die Mutterlauge hier also etwas verdünnter wurde als im untern Teil des Reagensglases, wo sich das Nitrat etwas anreicherte.

Der Kobaltionengehalt wurde titrimetrisch ermittelt¹⁾, er erwies sich innerhalb der Fehlergrenzen gleich gross in der den grünen Bodensatz umgebenden und in der darüberstehenden Lösung,

¹⁾ Über die titrimetrische Bestimmung von Kobaltion in neutralen Kobaltsalzlösungen vgl. *Feitknecht und Fischer, Helv. 19, 459 (1936)*.

nämlich 0,205-m. Offenbar entspricht dies der Gleichgewichtskonzentration in der vorliegenden natriumnitrathaltigen Mischung. Für den Nitrationsgehalt ergibt sich aus der Zusammensetzung des Bodenkörpers und dem Mischungsverhältnis der Ausgangslösungen eine Konzentration von 0,9-m. Nach den früher mitgeteilten Formeln¹⁾ erhält man daraus die Konzentration der Kobaltnitratlösung, in der Kobalhydroxyd und grünes basisches Salz miteinander im Gleichgewicht sind, zu 0,35-m. Es sei nochmals hervorgehoben, dass dies für ein ganz wenig oxydiertes basisches Nitrat gilt, und dass es nicht ausgeschlossen ist, dass in einem System mit reinem zweiwertigem Kobalt das Gleichgewicht etwas anders liegt. Da durch Oxydation das basische Salz stabilisiert wird, ist es möglich, dass die wahre Gleichgewichtskonzentration etwas höher liegt. Sie ist also mindestens eine Zehnerpotenz höher als bei den übrigen bis jetzt untersuchten basischen Kobaltsalzen.

Für die Ermittlung des entsprechenden Gleichgewichts bei 100° wurden nur einige orientierende Versuche ausgeführt. Dabei kam basisches Nitrat zur Verwendung, das frei von Keimen von Hydroxyd war, und die Erwärmung erfolgte nicht unter vollständigem Ausschluss von Sauerstoff. Die Umsetzung erwies sich auch bei der erhöhten Temperatur als stark gehemmt, vor allem wiederum wegen der geringen Keimbildungsgeschwindigkeit des Hydroxyds, was daraus zu schliessen ist, dass sich dieses unter den gewählten Bedingungen in Form kleiner dreieckiger Somatoide ausscheidet. Es wurden wiederum Versuchsproben mit stufenweise zunehmendem Kobaltnitratgehalt erwärmt. Nach viertägigem Erhitzen wurde das Auftreten von Hydroxyd, neben viel basischem Salz, bis zu einer Konzentration, umgerechnet auf reines Kobaltnitrat, von 0,4-m. beobachtet. Die wahre Gleichgewichtskonzentration liegt aber möglicherweise noch etwas höher. Trotzdem ergibt sich, dass die Beständigkeit des grünen basischen Nitrats, ähnlich wie diejenige der andern basischen Salze, mit steigender Temperatur nur wenig abnimmt.

Hinsichtlich der Umwandlung des grünen basischen Nitrats in das rosafarbige liegen die Verhältnisse sehr ähnlich wie beim basischen Kobaltbromid, d. h. es ist diese Reaktion so stark gehemmt, dass eine Festlegung der Gleichgewichtskonzentration kaum möglich erscheint. Bei Zimmertemperatur wurde die Bildung von rosafarbigem Salz bis zu einer Konzentration von ca. 1,8-m. beobachtet. Bei 100° wurde eine sehr langsame Umsetzung des grünen in das rosafarbige Salz bis zu einer Konzentration von ca. 0,6-m. beobachtet, also bis recht nahe an das

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

Gleichgewicht grünes basisches Salz/Hydroxyd. Nach den beim Bromid mitgeteilten Überlegungen ist anzunehmen, dass die Gleichgewichtskonzentration bei Zimmertemperatur eher niedriger ist als bei 100°. Demnach besitzt das grüne basische Nitrat auch bei Zimmertemperatur nur ein sehr enges Stabilitätsgebiet und ist bei höheren Konzentrationen wahrscheinlich nur metastabil.

Einmal gebildet, ist auch das rosafarbige basische Nitrat sehr gut haltbar. Wasser entzieht ihm langsam etwas Kobaltnitrat. Dabei geht es nicht in grünes basisches Salz, sondern in Hydroxyd über, das wahrscheinlich einen schützenden Überzug über die Teilchen bildet und so einen weiteren Angriff verhindert.

4. Zusammensetzung der basischen Kobaltnitrate.

a) Das grüne basische Kobaltnitrat.

Die Isolierung der grünen basischen Nitrate begegnete gewissen Schwierigkeiten wie diejenige der übrigen basischen Kobaltsalze, weil es beim Auswaschen leicht peptisiert. Es wurde zur Vermeidung dieses Übelstandes den spätern Fraktionen des Waschwassers Aceton beigemischt und schliesslich mit reinem Aceton nachgewaschen. Die meisten Präparate wurden im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet, Präparat Co 34 über Phosphor-pentoxyd im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Die Bestimmung des Kobaltions erfolgte nach der früher beschriebenen elektrolytischen Halbmikromethode, diejenige von Nitrat teils mit Nitron, teils massanalytisch nach Reduktion zu Ammoniak.

In der Tabelle 1 sind einige der Ergebnisse zusammengestellt, sie umfassen Vertreter der Formen *a*, *c* und *d*. Die beiden Präparate der Form *a* besitzen einen recht verschiedenen Nitratgehalt, das aus verdünnter Lösung gefällte Produkt hat einen wesentlich höhern Hydroxydgehalt, obschon es das Röntgendiagramm von reinem basischem Salz der Form *a* gibt. Es ist aber fraglich, ob dieses überschüssige Hydroxyd molekular im Gitter verteilt ist, oder ob nicht vielmehr grössere dünne Schichtstücke von Hydroxyd eng mit normal gebauten Gitterbezirken verwachsen sind.

Die Formen *c* und *d* besitzen praktisch die gleiche Zusammensetzung und entsprechen der Formel $1 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{ Co}(\text{OH})_2$. Auch frisch aus konzentrierter Lösung ausgefälltes basisches Salz ist praktisch gleich zusammengesetzt. Die verschiedenen, aus Lösungen, bei denen das grüne basische Salz beständig ist, gewonnenen Formen besitzen demnach alle die gleiche annähernd konstante und stöchiometrische Zusammensetzung.

Der Wassergehalt nimmt beim Trocknen kontinuierlich ab. Bei den drei ersten in der Tabelle aufgeführten Präparaten waren die Bedingungen beim Trocknen keine konstanten und wohldefinierten, der Wassergehalt schwankt hier etwas und ist nicht mit in die Tabelle aufgenommen. Das über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Präparat enthält kein überschüssiges Wasser mehr.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Herstellung der Präparate	Analysenerg.		Stöch. Zusammensetzung
		% Co	% NO ₃	
78a	2-m. Co(NO ₃) ₂ mit 0,5-m. NaOH bei Zimmertemp. gefällt (Form a)	48,32	14,86	1 Co(NO ₃) ₂ , 5,89 Co(OH) ₂
80	0,1-m. Co(NO ₃) ₂ mit 0,2-n. NaOH bei Zimmertemp. gefällt (Form a)	50,17	10,86	1 Co(NO ₃) ₂ , 8,8 Co(OH) ₂
Co 19	Mg(OH) ₂ in 1,3-m. Co(NO ₃) ₂ lufthaltig umgesetzt, 50°, Form c etwas oxyd. . . .	50,71	14,63	1 Co(NO ₃) ₂ , 6,29 Co(OH) ₂
Co 34	Mg(OH) ₂ in 1,3-m. Co(NO ₃) ₂ bei 50° unter H ₂ -Rührung umgesetzt, Form d	55,64	16,76	1 Co(NO ₃) ₂ , 5,99 CoOH, 0,0 H ₂ O (0,08 Mg(OH) ₂) ¹⁾

b) Das rosafarbige basische Nitrat.

Es wurden zwei verschieden hergestellte Präparate dieser Verbindung analysiert, um eventuelle Schwankungen in der Zusammensetzung feststellen zu können. Wie Tabelle 2 zeigt, waren beide Präparate gleich zusammengesetzt und entsprachen ziemlich genau der Formel 1 Co(NO₃)₃, 3 Co(OH)₂. Es darf deshalb wohl verallgemeinert werden und der Verbindung eine einfach stöchiometrische und konstante Zusammensetzung zugesprochen werden.

Die Präparate gelangten lufttrocken zur Analyse und enthielten noch etwas überschüssiges Wasser, das aber sehr wahrscheinlich rein adsorptiv gebunden war und nicht einem Gehalt an Krystallwasser entspricht.

Das Verhältnis von Kobaltnitrat zu Hydroxyd ist das gleiche, das *Habermann*²⁾ für das von ihm isolierte Produkt erhalten hat. Die Herstellungsbedingungen und das Aussehen des letztern sind aber so verschieden, dass wir nicht glauben, dass *Habermann* die hier beschriebene Verbindung unter Händen hatte, sondern vielmehr annehmen müssen, dass sein Produkt ein schlecht gereinigtes grünes basisches Salz war.

¹⁾ Die Präparate Co 19 und Co 34 waren schwach magnesiumhaltig. Für Präparat Co 34 ergab die Analyse einen Betrag von 0,28% Magnesium, in Molverhältnisse umgerechnet ergibt sich der in der Tabelle in Klammern angegebene Wert. ²⁾ l. c.

Tabelle 2

Vers.-Nr.	Herstellung der Präparate	Analyseenerg.		Stöch. Zusammensetzung
		% Co	% NO ₃	
37	Mg(OH) ₂ in ca. 1-m. Co(NO ₃) ₂ bei 80° umgesetzt	50,00	24,80	1 Co(NO ₃) ₂ , 3,11 Co(OH) ₂
85	Gr. bas. Salz in ca. 1,4-m. Co(NO ₃) ₂ bei 80° umgesetzt	49,54	24,76	1 Co(NO ₃) ₂ , 3,10 Co(OH) ₂

5. Zusammenfassung.

1. Es existieren mindestens zwei verschiedene basische Kobaltnitrate, ein blaugrün und ein rosa gefärbtes.

2. Das grüne basische Kobaltnitrat bildet sich stets bei der Hydrolyse verdünnter bis mittelkonzentrierter Lösung von Kobaltnitrat. Es tritt in verschiedenen Bildungsformen auf, die sich durch den Grad der Ordnung und im Feinbau unterscheiden. Die durch Altern entstandenen Formen bestehen aus sehr kleinen länglichen, doppelbrechenden Somatoiden.

Es ist wesentlich weniger beständig als die basischen Salze mit andern bis dahin untersuchten Säureresten. Bei Zimmertemperatur ist es bei einer Konzentration von 0,35-m. und bei 100° einer solchen von ca. 0,4-m. mit Hydroxyd im Gleichgewicht. In der Nähe der Gleichgewichtskonzentration ist die Umwandlung in Hydroxyd stark gehemmt und Präparate, die frei von Hydroxydkeimen sind, sind auch in wesentlich verdünntern Lösungen unbegrenzt lange haltbar. Durch geringe Oxydation wird die Beständigkeit erhöht.

Bei höherer Konzentration wandelt sich das grüne basische Salz in das rosafarbige um. Bei 100° erfolgt diese Umwandlung rasch bis zu einer Konzentration von ungefähr 1-m., in verdünnteren Lösungen ist sie stark gehemmt, das Gleichgewicht liegt aber unterhalb 0,6-m. Bei Zimmertemperatur wurde die Bildung von rosafarbigem nur bis zu einer Konzentration von 1,8-m. beobachtet, obschon das Gleichgewicht wahrscheinlich niedriger liegt als bei 100°. Das grüne basische Salz besitzt demnach nur ein enges Stabilitätsgebiet, ist aber besonders bei Zimmertemperatur in ziemlich weiten Grenzen metastabil.

Es ist einfach stöchiometrisch zusammengesetzt und besitzt die Formel 1 Co(NO₃)₂, 6 Co(OH)₂. Die meisten Bildungsformen entsprechen dieser Zusammensetzung, nur frisch aus verdünnter Lösung gefällt, ist es wesentlich hydroxydreicher.

3. Das rosafarbige basische Kobaltnitrat tritt je nach der Bildungsgeschwindigkeit in hochdispenser oder in fein kristalliner Form auf; im letzteren Falle bildet es garbenförmige Nadelaggregate.

Die Röntgendiagramme sämtlicher Formen sind gleich, Unterschiede im Feinbau treten also nicht auf.

Obschon es nur in Lösungen mittlerer und hoher Konzentration gebildet wird, wird es durch Wasser nur in geringem Masse zersetzt.

Es besitzt eine annähernd konstante und einfache stöchiometrische Zusammensetzung, die durch die Formel $1 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{ Co}(\text{OH})_2$ wiedergegeben werden kann.

Bern, Chemisches Institut der Universität Bern.

156. Zur Kenntnis der freien Bildungsenergie von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid

von W. D. Treadwell, A. Ammann und Th. Zürrer.

(20. X. 36)

Die genaue Kenntnis der Bildungsenergien vom Oxyd und Chlorid des Magnesiums beanspruchen im Hinblick auf die technische Darstellung des Metalls durch Elektrolyse im Schmelzfluss besonderes Interesse. Um die Aussichten für eine Reduktion des Magnesiumoxyds durch Silicium, Aluminium und Kohle übersehen zu können, muss die Bildungsenergie des Oxyds im Temperaturgebiet zwischen 1000 und 2000° C bekannt sein.

Bis zum Schmelzpunkt des Magnesiums sind die nötigen Werte zu einer genauen Berechnung der Bildungsenergie aus thermischen Daten vorhanden. Zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt fehlen indessen noch genauere Werte der spez. Wärme des Metalls. Die hierdurch bedingte Unsicherheit für den Wert der Bildungsenergie des Oxyds ist noch nicht diskutiert worden; auch lässt die Wahl unter den besten vorhandenen Wärmetönungen noch eine Unsicherheit von ca. 0,05 Volt im Wert der Bildungsenergie des Magnesiumoxyds bestehen.

Über die Bildungsenergie des wasserfreien Magnesiumchlorids ist man weniger gut orientiert. Die Unsicherheiten sind vor allem durch das Fehlen der nötigen Wärmedaten des Magnesiumchlorids bedingt. Aber auch die spez. Wärme des Chlors ist noch nicht so genau bekannt, wie diejenige des Sauerstoffs.

Nach einer sorgfältigen Neuberechnung der Bildungsenergie des Magnesiumoxyds aus den thermischen Daten haben wir versucht, die E.M.K. der Magnesiumoxyd-Kette zu messen.

Bezüglich der Bildungsenergie des Magnesiumchlorids waren wir in erster Linie auf die Messung der entsprechenden Kette ange-