

## 20. Über die Konstitution der festen basischen Salze zweiwertiger Metalle.

### III. Basische Kobaltnitrate<sup>1)</sup>

von W. Feitknecht.

(9. I. 37.)

#### 1. Einleitung.

In einer kürzlich mit *G. Fischer* veröffentlichten Arbeit ist die Chemie der basischen Kobaltnitrate ausführlich geschildert worden<sup>1)</sup>. Es wurde gezeigt, dass ein grünes und ein rosafarbiges basisches Kobaltnitrat existiert.

Das erstere tritt in einer Reihe von Bildungsformen auf, die Röntgendiagramme mit beträchtlichen Unterschieden geben, indem sie hinsichtlich der Zahl und der Anordnung der schwächern Reflexe voneinander abweichen. Es sind vorläufig vier verschiedene Formen, die mit a—d bezeichnet wurden, voneinander unterschieden worden. Bei einer von diesen, nämlich der Form b, scheint ein geringer Gehalt an dreiwertigem Kobalt wesentlich zu sein, sie soll deshalb hier nicht näher behandelt werden.

Alle diese Formen besitzen, wenn nicht aus zu verdünnten Lösungen ausgeschieden, annähernd die gleiche Zusammensetzung, entsprechend der Formel  $1 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{ Co}(\text{OH})_2$ .

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass diese Verbindung wahrscheinlich ein „Doppelschichtengitter“ besitzt, das dadurch charakterisiert ist, dass „Hauptschichten“ von Hydroxyd mit gleicher Atomanordnung wie im reinen Hydroxyd unterteilt sind von „Zwischenschichten“ aus Salz resp. Salz und Hydroxyd<sup>2)</sup>. Durch die unten mitgeteilten Überlegungen und Berechnungen wird diese Ansicht bestätigt, und es lassen sich auch etwas genauere Angaben über die Konstitution machen, wenn auch eine vollkommene Strukturanalyse bei der nur in Mikrokrystallen und unvollkommen krystallisiert zu erhaltenden Verbindung nicht möglich ist.

Das rosafarbige basische Nitrat tritt in mikroskopisch deutlich unterscheidbaren Formen auf, die aber alle das gleiche recht einfache Röntgendiagramm liefern, das leicht vollständig indiziert werden kann. Es besitzt stets annähernd die gleiche Zusammensetzung, entsprechend der Formel  $1 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{ Co}(\text{OH})_2$ .

<sup>1)</sup> 16. Mitteilung über basische Salze; 15. Mitt. vgl. Helv. 19, 1242 (1936).

<sup>2)</sup> Feitknecht, Helv. 16, 427 (1933) und 19, 467 (1936).

## 2. Die grünen basischen Kobaltnitrate.

### a) Ermittlung des Bauprinzips.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme der Formen von grünem basischem Nitrat, die nur wenig Linien geben, lassen sich vollständig hexagonal indizieren (vgl. Fig. 1a und b), und es lassen sich deshalb die Dimensionen der Elementarzelle bestimmen. Man erhält für a einen Wert, der etwas kleiner ist als derjenige für Hydroxyd, und ein c, das etwa doppelt so gross ist wie dasjenige von Hydroxyd. Dieser Befund hat zu der in der Einleitung erwähnten Annahme einer Struktur mit Doppelschichtengitter geführt.

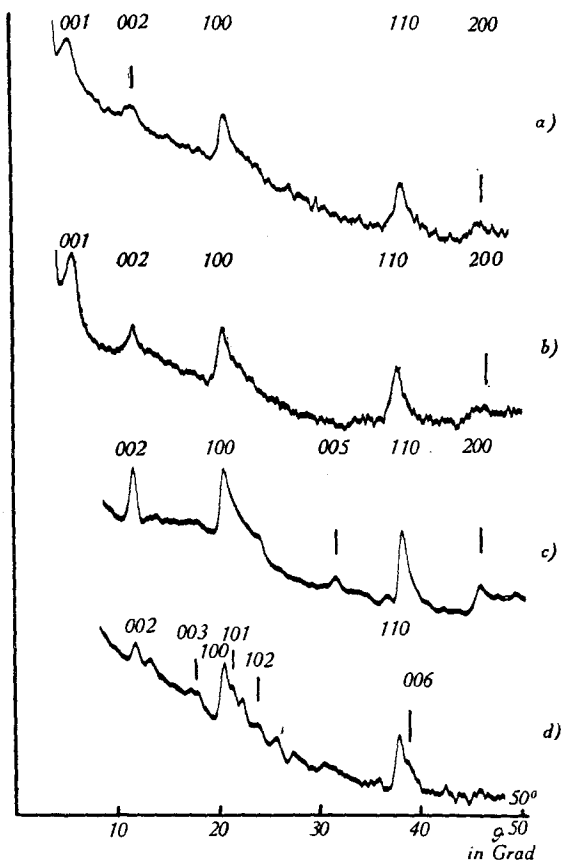


Fig. 1.

Photometerkurven von grünen basischen Kobaltnitraten: a) Frisch gefälltes basisches Nitrat (Form a). b) Gealtertes basisches Nitrat (Form a). c) Linienarme Form c. d) Form d.

Anmerkung: Die Kurven sind mit einem *Moll'schen* Photometer Typ B von *Kipp* und *Zonen* aufgenommen worden. Die Intensität der Photometerlampe wurde so eingereguliert, dass bei allen Aufnahmen die intensivsten Reflexe ungefähr den gleichen Ausschlag gaben. Die Intensitäten sind also nur bei ein und demselben Film streng miteinander vergleichbar.

Für die Dimensionen der Elementarzelle ergibt sich die folgende Deutung:  $a$  ist gleich dem Abstand zweier Kobaltatome in der Hauptschicht,  $c$  gleich dem Abstand der Hauptschichten. Daraus folgt, dass eine solche Elementarzelle ein Kobaltatom pro Hauptschicht und nur einen Bruchteil eines solchen in der Nebenschicht enthält.

Die linienreichern Diagramme enthalten, wie schon früher hervorgehoben<sup>1)</sup>, neben den Linien der eben besprochenen noch weitere, meist weniger intensive, die sich zum Teil nicht zuordnen lassen (vgl. Fig. 1d). Diese können als „Überstrukturlinien“ aufgefasst werden, die auftreten, weil die Elementarzelle hier ein vielfaches derjenigen der linienarmen Formen ist. Man kann sich also die Elementarzelle aus kleinern Einheiten zusammengesetzt denken, die ein Kobaltatom pro Hauptschicht enthalten, und es soll diese Einheit ähnlich wie bei den Strukturen mit Einfachschichtengitter<sup>2)</sup> als „Zellteilstück“ bezeichnet werden. Dieses ist bei Doppelschichtengittern definiert als ein prismatischer Gitterbezirk mit einer Grundfläche von der Kantenlänge  $a'$  gleich dem Abstand zweier Kobaltatome in der Hauptschicht, und der Höhe  $c'$  gleich dem Abstand zweier Hauptschichten. Es enthält ein Formelgewicht  $\text{Me}(\text{OH})_2, n \text{Me}(\text{OH})_x \text{X}_y$  ( $x + y = 2$ ).

Bei dieser Beschreibungsweise besteht die hexagonale Elementarzelle der früher untersuchten grünen basischen Kobalthalogenide<sup>3)</sup> aus drei Zellteilstücken von der Formel  $1 \text{Co}(\text{OH})_2, 1/4 \text{Co}(\text{OH})\text{X}$ . Für das hier untersuchte basische Nitrat ist die Verteilung von Hydroxyd und Salz auf die Haupt- und Zwischenschichten zu ermitteln, d. h. es sind die Grössen  $n$ ,  $x$  und  $y$  der oben angegebenen Formel zu bestimmen.

Dabei wurde so vorgegangen, dass nach erfolgter Indizierung eine möglichst genaue Ermittlung der Dimensionen des Zellteilstückes vorgenommen wurde. Hierbei war es belanglos, welche Form dazu herangezogen wurde, da die verschiedenen Formen innerhalb der von uns angestrebten Genauigkeit gleiche Dimensionen besitzen, vorausgesetzt, dass sie frei von dreiwertigem Kobalt und vollständig getrocknet sind. Wie kürzlich mitgeteilt<sup>4)</sup>, bewirkt ein geringer Gehalt an dreiwertigem Kobalt eine Kontraktion von  $a'$  und feuchte Präparate scheinen ein etwas grösseres  $c'$  zu besitzen.

Mit Hilfe der Dichte wurde die Anzahl der Kobaltatome pro Zellteilstück berechnet und daraus die mögliche Verteilung von Hydroxyd und Nitrat auf Haupt- und Zwischenschichten abgeleitet.

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 1242 (1936).

<sup>2)</sup> Helv. **19**, 467 (1936).

<sup>3)</sup> Feilkecht und Lotmar, Z. Kryst. **91**, 136 (1935).

<sup>4)</sup> Feilkecht und Bédert, Verh. Schweiz. Nat. Ges. **1936**, 282.

Für die Ermittlung von  $a'$  wurde ein unter vollkommenem Ausschluss von Luftsauerstoff gealtertes Präparat (Form d) verwendet, dem Kobalhydroxyd als Eichsubstanz beigemischt wurde. Der Abstand der Kobaltionen in den Hydroxydschichten ist beim basischen Nitrat etwas kleiner als beim Hydroxyd selbst. Die Reflexe 110 sind deshalb deutlich getrennt, und der Unterschied ihres Abstandes  $\Delta\vartheta$  wurde durch Ausmessen der Photometerkurve ermittelt. Nach der bekannten Formel<sup>1)</sup>:

$$\Delta a = \cotg \vartheta \cdot \text{arc } \Delta\vartheta \cdot a$$

lässt sich der Unterschied des Abstandes der Kobaltionen  $\Delta a$  der beiden Substanzen mit grosser Genauigkeit ermitteln. Es wurde dafür 0,043 Å gefunden, und da das  $a$  des Hydroxyds 3,173 ist, so ergibt sich für  $a' = 3,130$ ; die Genauigkeit dürfte etwa  $\pm 0,005$  sein.

Die Ermittlung von  $c'$  ist sehr viel weniger genau. Es ist ungefähr doppelt so gross wie das  $c$  des Hydroxyds. Auf den Eichaufnahmen mit Hydroxyd fällt der Reflex 002 des basischen Nitrats mit 001 des Hydroxyds zusammen, da bei dem kleinen Ablenkungswinkel dieser Reflexe eine Aufspaltung der Linie erst bei einem Unterschied der entsprechenden Gitterdimensionen von mehr als ca. 0,2 Å zu erwarten ist. Wie aus der Fig. 1c zu ersehen, tritt bei den Diagrammen der Formen c der Reflex 005 auf, der wegen seines grössern Ablenkungswinkels eine grössere Genauigkeit gewährleistet. Als Mittel aus mehreren Aufnahmen von gutgetrockneten Präparaten ergibt sich ein Wert für  $c'$  von 9,15 Å, mit einem ungefähren Fehler von  $\pm 0,05$ . Für das Volumen des Zellteilstückes erhält man dann den Wert 77,63 Å<sup>3</sup>.

Die Dichte wurde bei einem in der vorhergehenden Arbeit näher beschriebenen Präparat der Form d (Co 34) in Xylol ermittelt und dafür 2,986 gefunden. Da dieses Präparat fast genau die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{Co}(\text{OH})_2$  hat, so ergibt sich daraus für das Volumen eines Formelgewichtes der Wert 410,8 Å<sup>3</sup>; es ist dies 5,292 mal so gross wie das Volumen des Zellteilstückes. Da das Formelgewicht 7 Kobaltatome enthält, so kommen auf das Zellteilstück  $7 : 5,292 = 1,322$  Kobaltatome.

Nach Definition enthält ein Zellteilstück ein Kobaltatom in der Hauptschicht, es entfallen demnach noch 0,322 Kobaltatome auf die Zwischenschicht. Macht man die nächstliegende Annahme, dass auf drei Kobaltatome der Hauptschicht genau eines in der Zwischenschicht kommt, so ergibt sich für die Verteilung von Hydroxyd und Nitrat in der Zwischenschicht ein ganz irrationales Verhältnis.

Mit dem Befund über den Gehalt des Zellteilstückes an Kobaltatomen ist eine zweite einfache Annahme vereinbar, nämlich, dass auf 4 Kobaltatome der Hauptschicht  $1\frac{1}{4}$  Kobaltatome

<sup>1)</sup> Vgl. Feitknecht und Lotmar, Helv. 18, 1369 (1935).

der Zwischenschicht kommen. Diese Annahme führt zu einem theoretischen Wert für den Gehalt des Zellteilstückes an Kobaltatomen von 1,3125, in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert. Die Formel für ein Zellteilstück lautet dann:  $1 \text{ Co(OH)}_2$ ,  $0,3125 \text{ Co(OH)}_{0,8}(\text{NO}_3)_{1,2}$ . Das Verhältnis von Hydroxyd zu Nitrat in der Zwischenschicht ist also 2 : 3. Eine Analogie zu den grünen basischen Halogeniden des Kobalts<sup>1)</sup> ergibt sich, wenn die Formel geschrieben wird:  $4 \text{ Co(OH)}_2$ ,  $\text{Co}_{1,25}(\text{OH})(\text{NO}_3)_{1,5}$ .

Da alle unter sauberen Bedingungen gewonnenen grünen basischen Nitrats die oben angegebene Zusammensetzung haben und das Zellteilstück annähernd gleiche Dimensionen besitzt, so scheint bei allen diesen Formen die Verteilung von Hydroxyd und Nitrat zwischen Haupt- und Zwischenschichten die gleiche zu sein.

Die Hauptschichten sind gleich gebaut wie beim reinen Hydroxyd, nur sind die Ionen etwas dichter gepackt, ganz ähnlich wie bei den grünen basischen Halogeniden. Über die Raumerfüllung der Zwischenschichten lassen sich auf Grund der Kenntnisse der Dimensionen der Ionen einige Angaben machen. Der Raum wird hauptsächlich vom Sauerstoff beansprucht, da die Kobaltionen und der im Nitration gebundene Stickstoff im Verhältnis zu den Sauerstoffionen nur klein sind. Aus der Formel für das Zellteilstück geht ohne weiteres hervor, dass auf 16 Sauerstoffatome der Hauptschicht nur 11 in der Zwischenschicht kommen. Da das  $c'$  des basischen Nitrats fast doppelt so gross ist wie das  $c$  des Hydroxyds, so ist die Zwischenschicht ungefähr gleich dick wie die Hauptschicht, d. h. ca. 4,6 Å. Die Zwischenschicht ist demnach wesentlich weniger dicht gepackt. Es ist möglich, dass im feuchten Zustand auch noch Wasser in der Zwischenschicht eingelagert ist, und dass dieses eventuell eine geringe Erhöhung des Schichtenabstandes bewirkt.

Über die Art der Einlagerung der Nitrationen, bei denen bekanntlich alle vier Atome in einer Ebene liegen, die Sauerstoffatome in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, das Stickstoffatom in dessen Mitte, lassen sich auf Grund der bekannten Dimensionen einige Angaben machen. Nach *Zachariasen*<sup>2)</sup> sind die Abstände der Atome im Nitration konstant und unabhängig vom positiven Verbindungspartner, und zwar beträgt der Abstand O—O 2,14 Å und derjenige N—O 1,23 Å. Nimmt man an, dass die Sauerstoffatome Kugeln sind, die sich berühren, so ergibt sich für die Höhe des Nitratdreiecks ein Wert von 4 Å. In Wirklichkeit sind die Sauerstoffatome keine Kugeln, der äussere Radius ist zweifellos grösser.

<sup>1)</sup> *Feilke* und *Lotmar*, Z. Kryst. **91**, 136 (1935).

<sup>2)</sup> *Am. Soc.* **53**, 2123 (1931).

Die Höhe der Zwischenschicht, die, wie oben angegeben, ca. 4,6 Å beträgt, ist aber sicherlich so gross, dass die Nitratdreiecke senkrecht zur Basisfläche angeordnet sein können, und es scheint dies die wahrscheinlichste Anordnung.

Die andere Alternative, dass zwei Nitrationen in der Zwischenschicht parallel zur Basis übereinandergelagert sind und von dazwischenliegenden Kobaltionen zusammengehalten werden, ist sehr viel unwahrscheinlicher, da eine derartige Anordnung eine grössere Höhe der Zwischenschicht beanspruchen würde.

Die Übereinstimmung der Dimensionen sämtlicher Formen von grünem basischem Nitrat lässt darauf schliessen, dass bei ihnen allen die Nitrationen in der oben angegebenen Weise in der Zwischenschicht eingelagert sind. Die spezielle Anordnung der Ionen in der Zwischenschicht scheint aber bei den verschiedenen Formen variieren zu können, wie aus dem folgenden hervorgeht.

#### b) Die Verschiedenheiten der einzelnen Bildungsformen.

Die oben erläuterten Ansichten über den allgemeinen Bauplan der grünen basischen Kobaltnitrate mögen nun herangezogen werden, um, gestützt auf die anderweitig bei Substanzen mit Schichtengittern gesammelten Erfahrungen über Strukturbesonderheiten sekundärer Art, die Unterschiede der verschiedenen Bildungsformen zu deuten.

Die Röntgendiagramme der Formen a zeichnen sich dadurch aus, dass sie nur Basis- und Prismen-, dagegen keine Pyramidenreflexe aufweisen. Frisch hergestellte Präparate zeigen eine etwas stärkere Linienverbreiterung und geringere Intensität der Basisreflexe als gealterte Präparate. Bei den Prismenreflexen, besonders bei 100, nimmt die Intensität mit zunehmendem Ablenkungswinkel nur langsam ab (vgl. Photometerkurven der Fig. 1a und b).

*Debye-Scherrer*-Diagramme dieser Art sind verschiedentlich bei Substanzen mit Schichtengitter beobachtet worden<sup>1)</sup>. *Arnfelt*<sup>2)</sup> hat diese Erscheinung durch die Annahme erklärt, dass die Teilchen aus sehr dünnen Scheiben bestehen, die parallel und in normalem Schichtenabstand übereinander liegen, aber in der Schichtebene beliebig gegeneinander verschoben sind. Bei nicht zu dünnen Scheiben sind die Pyramidenreflexe nur verbreitert, im Extremfall, wenn die Scheiben nur aus einer Molekelschicht bestehen, sind sie vollkommen diffus, während die Breite der Basisreflexe durch die Anzahl der Schichten, diejenige der Prismen durch deren Ausdehnung bedingt ist.

<sup>1)</sup> *Feitknecht*, Helv. 16, 427 (1933); *U. Hofmann*, Koll. Z. 69, 351 (1934).

<sup>2)</sup> Ark. Mat. Astr. Fysik 23 B (1932).

Nach *Lotmar*<sup>1)</sup> können die hier diskutierten Besonderheiten der *Debye-Scherrer*-Diagramme auch durch eine Wellung des Schichtengitters bedingt sein. Eine schwache Wellung ruft zunächst eine Verbreiterung der Pyramidenreflexe hervor, im Extremfall werden diese wiederum vollkommen diffus.

Kürzlich haben *U. Hofmann* und *Wilm*<sup>2)</sup> diese Erscheinungen am Beispiel des Graphits sehr eingehend diskutiert. Sie kommen zum Schluss, dass nur die *Arnfeld*'sche Deutung den beobachteten Verbreiterungen und Intensitäten der Linien gerecht wird. Der Erklärungsversuch von *Lotmar* wird aus theoretischen und experimentellen Gründen für unzutreffend gehalten. Wenn auch den theoretischen Argumenten von *Hofmann* und *Wilm* nicht beigespflichtet werden kann, so scheinen doch auch die Formen a des grünen basischen Nitrats nach der von *Arnfeld* vorgeschlagenen Art konstituiert zu sein. Der langsame Abfall der Intensität der Prismenreflexe nach höherem Ablenkungswinkel ist durch die diffuse Streuung verursacht, die an Stelle der bei diesen Substanzen mit grossem  $c$  nahe an  $hk0$  liegenden  $hkl$ -Reflexe auftritt.

Es ergibt sich dann das folgende Bild über die Konstitution der Formen a: Die Hauptschichten haben den gleichen Bau wie beim reinen Hydroxyd und sind in konstantem Abstand (9,15 Å) und parallel übereinander angeordnet, sind aber um kleine Beträge gegeneinander verschoben. Die Ionen der Zwischenschichten dagegen haben wahrscheinlich keine festen Gitterplätze, sondern sind statistisch verteilt wie bei den basischen Halogeniden. Die Verschiebung der Hauptschichten ist möglicherweise in ursächlichem Zusammenhang mit dieser statistischen Anordnung der Ionen der Zwischenschichten. Ferner ist dafür aber auch der grosse Abstand der Schichten verantwortlich. Bei der Oxydation dieses basischen Salzes nimmt der Schichtenabstand ab, und die Hauptschichten lagern sich dabei rhomboedrisch übereinander an, wie bei den basischen Halogeniden<sup>3)</sup>.

Bei den Formen mit linienreicheren Diagrammen (c und d) gibt es alle möglichen Abstufungen hinsichtlich der Zahl und der Intensität der neu hinzugekommenen Linien. Die Diagramme der Fig. 1c und d sind nur zwei typische Beispiele. Charakteristisch ist, dass die neu hinzukommenden Linien, zur Hauptsache Pyramidenflächen, besonders bei den linienärmern Zwischenstufen sehr wenig intensiv, aber nicht verbreitert sind. Es kann dies als ein Hauptargument gegen die Annahme einer Wellung angesehen werden, denn wenn bei diesen Präparaten die Wellung einfach geringer wäre als bei den Formen a, so müssten die Pyramidenflächen stark verbreitert sein.

<sup>1)</sup> Z. Kryst. [A] 91, 187 (1935).

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 42, 504 (1936).

<sup>3)</sup> Vgl. *Feitknecht* und *Bédert*, l. c.

Die Tatsache, dass die Pyramidenflächen von vornherein ziemlich scharf, wenn auch nur wenig intensiv auftreten, kann in der folgenden Weise gedeutet werden: Die Teilchen dieser Präparate, die nach der vorhergehenden Arbeit häufig kleine Somatoide sind, bestehen aus Scheiben mit vollkommen ausgebildetem Gitter von solchen Dimensionen, dass scharfe Röntgenreflexe entstehen. Daneben enthalten sie Bezirke, die eine Struktur wie die Form a aufweisen. Da diese nur Basis und Prismenreflexe geben, so ist deren Intensität gegenüber den Pyramidenreflexen erhöht. Die Ausdehnung dieser unvollkommen gebauten Bezirke ist geringer bei Präparaten, die in konzentrierter Lösung und unter vollständigem Ausschluss von Sauerstoff entstanden sind.

Es existiert nun aber kein steter Übergang von den linienarmen zu den linienreichern Formen. Wie am Beispiel der Formen c und d der Fig. 1c und d ersichtlich, fehlen einige der bei c vorhandenen schwachen Reflexe bei d, während die intensivsten bei d neu hinzugekommenen bei c nicht vorhanden sind. So ist der bei c mit 005 indizierte Reflex, der für diese Formen sehr charakteristisch ist und auch bei schwach oxydierten Präparaten unter Umständen auftritt, bei den Formen d nicht vorhanden. Andererseits fehlen bei dem in der Fig. 1c wiedergegebenen Diagramm einer Form c die bei d mit 003, 101, 102, 006 indizierten Reflexe. Ferner ist 002 bei c wesentlich intensiver als bei d. Dies deutet darauf hin, dass die Anordnung der Ionen in den vollkommen ausgebildeten Gitterbezirken in den beiden Fällen nicht die gleiche ist.

Obschon die Röntgendiagramme nicht ganz ausgewertet werden können, geben sie doch Andeutungen, welcher Art die Unterschiede der Anordnung möglicherweise sind. Das Auftreten des Reflexes 005 bei den Formen c spricht dafür, dass in diesem Falle die im Zellteilstück enthaltene Masse den Schichtenabstand fünfmal unterteilt. Die früher erörterte Anordnung der Nitrationen führt zu einer solchen Unterteilung, damit diese gewahrt bleibt, müssen aber auch die Kobaltionen der Zwischenschicht, die infolge ihrer grossen Masse einen wesentlichen Anteil an der Streuung haben, auf zwei Ebenen symmetrisch zur Mitte der Zwischenschicht angeordnet sein (in ungefährem Abstand  $c'/5$ ).

Bei den Formen d dagegen spricht das Auftreten von 003 und 006 für eine sechsfache Unterteilung des Zellteilstückes in der c-Richtung. Hier erscheint demnach die Anordnung der Kobaltionen in der Mitte der Zwischenschicht wahrscheinlicher.

Die noch wasserhaltigen Präparate geben ein Röntgendiagramm, das unter Umständen verschieden ist von dem der entwässerten, es treten wiederum hauptsächlich andere Pyramidenflächen auf. Es ist leicht verständlich, dass bei Anwesenheit von



Wasser in der Zwischenschicht die Anordnung der Ionen und Molekeln eine andere ist.

### 3. Das rosafarbige basische Kobaltnitrat.

Das Röntgendiagramm des rosafarbenen basischen Kobaltnitrats lässt sich vollständig hexagonal indizieren (vgl. Fig. 2). Aus einer Aufnahme mit Kobalthydroxyd als Eichsubstanz ergeben sich für die Dimensionen der Elementarzelle die folgenden Werte:

$$a = 3,173 \pm 0,005, \quad c = 6,96 \pm 0,05 \quad V_{E. Z.} = 60,7 \text{ \AA}^3.$$

$a$  ist innerhalb der Messgenauigkeit gleich demjenigen des Hydroxyds. Bei der Eichaufnahme zeigte auch 110 keine Aufspaltung oder Verbreiterung.  $c$  war wiederum nicht sehr genau zu ermitteln, da die höhern Ordnungen der Basisreflexe fehlen und die Pyramidenreflexe mit grösserm  $l$  stark verbreitert sind. Die Gleichheit des Wertes von  $a$  mit demjenigen des Hydroxyds lässt auf eine enge strukturelle Beziehung der beiden Substanzen zueinander schliessen.

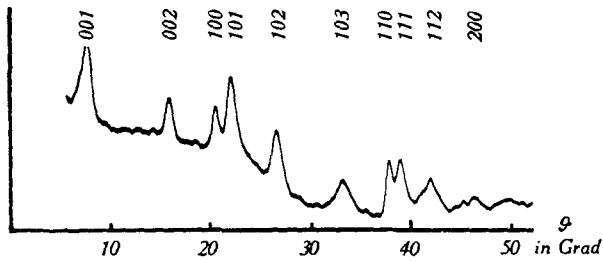


Fig. 2.

Photometerkurve eines grobkristallinen rosafarbenen basischen Kobaltnitrats.

Die Dichte des vollkommen getrockneten Präparates wurde in Xylol ermittelt und ergab den Wert von 3,076. Da die Formel der Substanz  $1 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{ Co}(\text{OH})_2$  ist, so erhält man für das Volumen eines Formelgewichtes  $249,3 \text{ \AA}^3$ . Die Elementarzelle ist  $60,7 : 249,3 = 0,244$ , d. h. rund  $\frac{1}{4}$  mal so gross wie das Volumen eines Formelgewichtes. Sie enthält demnach 1 Kobalt-, 1,5 Hydroxyl- und 0,5 Nitrationen, ganz ähnlich wie die basischen Nickelhalogenide  $\text{NiX}_2, 3 \text{ Ni}(\text{OH})_2$ <sup>1)</sup>. Es ist deshalb naheliegend, auch hier eine Struktur mit Einfachschichtengitter anzunehmen, d. h. ein Gitter wie beim Hydroxyd (C 6-Typ), bei dem ein Viertel der Hydroxylionen durch Nitrationen ersetzt sind. Da nur ein Bruchteil eines Nitrations auf die Elementarzelle kommt, muss die Verteilung über die entsprechenden Gitterplätze eine statistische sein.

<sup>1)</sup> Feilkecht und Collet, Helv. 19, 831 (1936).

Ein isomorpher Ersatz von Hydroxyl- durch Nitration erscheint zunächst erstaunlich. Bedenkt man aber, dass die Sauerstoffatome im Nitration ungefähr die gleichen Dimensionen haben wie im Hydroxylion, so ergibt sich ohne weiteres eine Möglichkeit für ihre Anordnung. Eines der Sauerstoffatome des Nitrations sitzt an der Stelle eines Sauerstoffatoms eines Hydroxylions, die beiden andern ragen in die Zwischenschicht hinein; die Ebene der Nitrationen ist wahrscheinlich parallel der *c*-Achse, gegenüber den *a*-Achsen aber beliebig und wechselnd orientiert. Die Anzahl der Sauerstoffatome, die in der Zwischenschicht liegen, ist, wie aus der Formel ohne weiteres hervorgeht, gleich der Anzahl der Sauerstoffatome einer Hydroxylionenschicht. Die Vergrößerung des Schichtenabstandes von ca. 2,3 Å entspricht ungefähr den Dimensionen der Sauerstoffatome des Nitrations. Die vorgeschlagene Struktur ist also durchaus plausibel. Eine Bestätigung durch Diskussion der Intensitäten der Reflexe ist schwer möglich, weil diese mit zunehmender Ordnung der Reflexe stark abnehmen.

Zudem zeigen die *hkl*-Reflexe mit zunehmendem *l* eine Linienverbreiterung, während die Basis- und Prismenreflexe diese Erscheinung nicht zeigen (vgl. Fig. 2). Die Verbreiterung ist kleiner bei den in den früher beschriebenen Nadelbüscheln kristallisierten als bei den höher dispersen Präparaten.

Diese Verbreiterung der Pyramidenreflexe kann auf die beim grünen basischen Nitrat diskutierten Ursachen zurückgeführt werden. Eine Wellung des Gitters nach dem Vorschlag von *Lotmar* scheint auch in diesem Falle nicht sehr wahrscheinlich. Aber auch die übliche *Arnfeld*'sche Deutung, dass vollkommen gebaute Scheiben von vielen Molekelschichten um kleine Beträge parallel verschoben sind, befriedigt nicht ganz, besonders in Anbetracht der Erfahrungen beim grünen basischen Nitrat.

Der hier beobachtete Effekt wird aber auch erhalten, wenn Schichten von molekularen Dimensionen bei konstantem Abstand um äusserst kleine Beträge gegeneinander verschoben sind. Es lässt sich röntgenographisch nicht unterscheiden, ob dickere Scheiben um grössere Beträge oder dünne, im Extremfall einzelne Molekelschichten, äusserst wenig verschoben sind.

Am wahrscheinlichsten erscheint es, dass im vorliegenden Fall die einzelnen Makromolekeln nicht vollkommen senkrecht übereinander gelagert sind, die Abweichungen sind aber wesentlich kleiner als beim grünen basischen Nitrat. Diese Struktureigentümlichkeit hängt wohl damit zusammen, dass die Sauerstoffatome der Nitrationen, die in der Zwischenschicht liegen, zwar auf zwei Ebenen symmetrisch zur Mitte der Elementarzelle angeordnet sind, in diesen Ebenen aber keine festen Plätze haben.

#### 4. Über die Packungsdichte bei den basischen Kobaltnitraten.

Bei der Diskussion der Struktur des grünen basischen Nitrats ist hervorgehoben worden, dass die Zwischenschicht wesentlich weniger dicht gepackt ist als die Hauptschicht. Aus diesem Grunde ist die Raumerfüllung bei dieser Verbindung im ganzen genommen lockerer als beim rosafarbigem basischen Nitrat. Dies ist ohne weiteres ersichtlich, wenn, wie in der Fig. 3 geschehen, die Volumina eines Formelgewichtes  $\text{Co}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y$  ( $x + y = 2$ ) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in ein Diagramm eingetragen werden, ähnlich wie bei den Halogeniden.

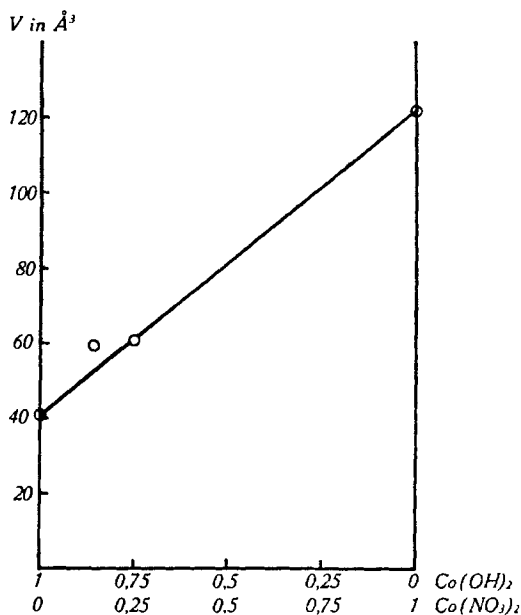


Fig. 3.

Die Struktur des wasserfreien Kobaltnitrates ist nicht bekannt, sie ist sicherlich nicht direkt mit derjenigen des Hydroxyds und der basischen Salze zu vergleichen. Wir haben aus der von *Clark* und *Buchner*<sup>1)</sup> aus der Dichte der Hydrate extrapolierten Dichte dieser blassrosa gefärbten Verbindung das Volumen eines Formelgewichtes  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  berechnet ( $122 \text{ Å}^3$ ) und auf der rechten Seite des Diagramms eingetragen. Wie man sieht, liegt das Volumen von einem Formelgewicht  $\text{Co}(\text{OH})_{1,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$ , des rosafarbigem basischen Nitrats, genau auf der Verbindungsgeraden der Volumina der reinen Komponenten. Trotz der Verschiedenheit der Struktur setzt sich die Verbindung additiv aus den Volumina der Komponenten

<sup>1)</sup> Am. Soc. **44**, 237 (1922).

zusammen, was dafür spricht, dass hier die Gitterbausteine dicht gepackt sind.

Das Volumen des grünen basischen Salzes liegt beträchtlich über dieser Verbindungsgeraden, was die oben gemachte Aussage bestätigt, dass bei dieser Verbindung die Packung weniger dicht ist.

### 5. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode angegeben, mit Hilfe deren es gelingt, bei basischen Salzen mit Doppelschichtengitter aus *Debye-Scherrer*-Aufnahmen die Verteilung von Hydroxyd und Salz auf die Haupt- und Zwischenschichten zu ermitteln.

2. Auf Grund dieser Methode wird gefunden, dass bei den verschiedenen Formen des grünen basischen Nitrats auf ein Kobaltatom der Hauptschicht 0,32 Atome in der Zwischenschicht kommen. Bei einer Formulierung dieser Verbindung ähnlich derjenigen der grünen basischen Halogenide ergibt sich als wahrscheinlichste Formel  $4 \text{Co}(\text{OH})_2, \text{Co}_{1,25}(\text{OH})(\text{NO}_3)_{1,5}$ .

Die Dimensionen des Nitrations lassen darauf schliessen, dass dieses senkrecht zu der Basisebene in der Zwischenschicht angeordnet ist.

Es werden die Gründe für die Verschiedenheit der Röntgenogramme der verschiedenen Bildungsformen diskutiert und gezeigt, dass die Anordnung der Ionen in der Zwischenschicht bei den verschiedenen Formen eine andere ist.

3. Das rosafarbige basische Kobaltnitrat besitzt ein Einfachschichtengitter. Die Elementarzelle enthält ein Formelgewicht  $\text{Co}(\text{OH})_{1,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$ . Das Gitter entspricht dem C 6-Typ, ein Viertel der Hydroxylionen ist statistisch durch Nitrationen ersetzt, von denen ein Sauerstoffatom an der Stelle eines Hydroxylions liegt, die restlichen zwei Sauerstoff- und das Stickstoffatom den durch die Vergrößerung des Schichtenabstandes verfügbar werdenden Raum ausfüllen.

4. Die Raumerfüllung ist beim grünen basischen Nitrat weniger vollkommen als beim rosafarbigem.

Herrn *W. Lotmar* danke ich für wertvolle Diskussion.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

---