

173. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle VII

von W. Feitknecht.

Über basische Nickelchloride

experimentell bearbeitet von A. Collet.

(21. X. 39.)

1. Wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde¹⁾, haben wir im Rahmen einer systematischen Untersuchung der basischen Salze zweiwertiger Metalle auch das Studium der basischen Nickelsalze aufgenommen. Die Gesichtspunkte, die bei diesen Untersuchungen begleitend sind, sind verschiedentlich auseinandergesetzt worden²⁾. Die basischen Nickelsalze besitzen zur Hauptsache ähnliche Struktur wie die früher näher beschriebenen basischen Salze. Ihre chemischen und morphologischen Eigenschaften zeigen aber z. T. ein spezifisches Verhalten, das von dem der übrigen in mancher Beziehung abweicht. Dies bedingte, dass Ziel und Methode der Untersuchung entsprechend modifiziert werden mussten.

Ein Hauptmerkmal der basischen Nickelsalze ist ihr ausserordentlich geringes Krystallisationsvermögen und ihre chemische Reaktionsträgheit.

Die erste Eigenschaft bedingt, dass sie nur ausnahmsweise in grössern Krystallindividuen auftreten, meistens aber hochdisperse Gelmassen bilden. Auf Grund röntgenographischer Methoden gelingt es heute, bestimmtere Aussagen über Grösse, Form und Gitterstörungen der Teilchen solcher hochdispenser Niederschläge zu machen³⁾, und diese Fragen begeben heute auf den verschiedensten Arbeitsgebieten grossem Interesse. Die basischen Nickelsalze sind geeignet, interessantes Tatsachenmaterial über den Bau kolloider Teilchen zu liefern, und wir haben deshalb unsere Untersuchungen nach dieser Richtung hin ausgedehnt und unsere Röntgenaufnahmen, wenn auch nur qualitativ, entsprechend auszuwerten versucht.

Die grosse Reaktionsträgheit der basischen Nickelsalze sowie ihr Bestreben, Kohlensäure zu binden, bedingte, dass von den bei frühern Gelegenheiten angewandten Methoden zur präparativen Herstellung nur die unvollkommene Fällung mit Natronlauge und die Alterung der ersten unbeständigen Fällungs-

¹⁾ Helv. **19**, 831 (1936).

²⁾ Helv. **18**, 28 (1935); **20**, 1344 (1937); Z. angew. Ch. **52**, 202 (1939).

³⁾ Vgl. z. B. Fricke, Z. El. Ch. **44**, 291 (1938).

produkte zur Anwendung kamen. Umsetzung von Nickelsalzlösung mit Magnesiumoxyd oder -Hydroxyd führte, sofern Reaktion eintrat, im wesentlichen zu den gleichen Verbindungen, wie die Alterung der ersten Fällungsprodukte. Zur Beschleunigung der Alterung wurden die Suspensionen auch auf höhere Temperatur erhitzt. Durch diese Versuche wurden Erfahrungen gesammelt über den Mechanismus der Fällung und Alterung hochdisperser Niederschläge.

Im Zusammenhang mit der grossen Reaktionsträgheit der vorliegenden Systeme steht die Tatsache, dass es sehr häufig zu keiner Gleichgewichtseinstellung kommt. Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen erhält man, wohl reproduzierbar, definierte Produkte, doch diese entsprechen häufig metastabilen, unbegrenzt haltbaren Zuständen. Wir mussten deshalb darauf verzichten, die Gleichgewichtsbedingungen der einzelnen Verbindungen festzulegen und können nur die Bildungsverhältnisse und Haltbarkeitsgrenzen angeben.

Die grosse Reaktionsträgheit und das geringe Krystallisationsvermögen bedingen schliesslich weiter, dass für die vorliegenden Verbindungen häufig keine konstante und einfache stöchiometrische Zusammensetzung gefunden wurde. Bei den basischen Nickelhalogeniden mit Einfachschichtengitter wurde gezeigt, dass diese Eigentümlichkeit darauf beruhen kann, dass die Verbindungen einen mehr oder weniger ausgedehnten Homogenitätsbereich besitzen, weil sich Halogen- und Hydroxylion gegenseitig ersetzen können. Andererseits ist es möglich, dass bei der grossen Ähnlichkeit der Struktur eine bestimmte Verbindung kleinere Gitterbezirke oder auch amorphe Bestandteile einer andern Verbindung in ihrem Gitter einbauen kann, so dass „Mischkörper“ entstehen, wie sie *V. Kohlschütter* und *H. Beutler* auch bei Aluminiumhydroxyd festgestellt haben¹⁾. Es lässt sich im Einzelnen nicht immer feststellen, welches die Ursachen der schwankenden Zusammensetzung sind, vermutlich existieren auch zwischen molekulardisperser Mischbarkeit, wie sie bei Verbindungen mit Homogenitätsbereich vorliegt und eigentlicher Mischkörperbildung alle möglichen Übergangsstufen. Die hier angedeutete Erscheinung steht in engem Zusammenhang mit einem Problem, das für die analytische Chemie von grosser Bedeutung ist und neuerdings eine intensive Bearbeitung erfährt, nämlich dem Problem der „Mitfällung“²⁾.

Die erwähnten Besonderheiten der basischen Nickelsalze sind charakteristisch für Festkörperverbindungen, vor

¹⁾ Helv. **14**, 330 (1931).

²⁾ Vgl. z. B. *Kolthoff*, Chem. Weekbl. **29**, 286, 307, 332, 346, 362, 378, 395, 442 (1932); *Balarew*, Koll. Beih. **30**, 249 (1930).

allem solche, die sich aus Lösung ausscheiden, und durch die hier mitgeteilten Ergebnisse soll ein weiterer Beitrag zur Kenntnis dieser Körperklasse geliefert werden.

2. In der älteren Literatur finden sich verschiedentlich Angaben über die Entstehung basischer Nickelchloride beim Fällen von Nickelchloridlösungen mit Ammoniak¹⁾. *Andrée* gibt für die von ihm isolierte Verbindung die Formel $1 \text{ NiCl}_2, 8 \text{ NiO}, 13 \text{ H}_2\text{O}$ an. Auch neuere Arbeiten enthalten Angaben über Bildung basischer Nickelchloride bei der Hydrolyse von Nickelchloridlösungen, ohne dass sie aber näher untersucht wurden²⁾. Einzig *Ferrari* und *Curti*³⁾ haben zwei von ihnen durch Hydrolyse im Einschmelzrohr erhaltene basische Chloride chemisch und röntgenographisch untersucht. Wir haben in einer vorangehenden Mitteilung⁴⁾ zu dieser Arbeit Stellung genommen und gezeigt, dass diese Verbindungen ein „Einfachschichtengitter“ besitzen und im C 19- bzw. C 6-Typ kristallisieren.

Unsere systematische Untersuchung hat gezeigt, dass neben diesen beiden basischen Chloriden noch drei weitere existieren. In der vorliegenden Mitteilung soll über Herstellung und Eigenschaften und, soweit dies nicht schon geschehen ist, über Zusammensetzung und Struktur dieser fünf basischen Chloride berichtet werden. Ähnlich wie bei den basischen Cadmiumchloriden sollen die einzelnen Verbindungen durch römische Zahlen, die chloridreichste mit I, die chloridärmste mit V und die dazwischenliegenden nach Massgabe ihrer Bildungsbedingungen mit II, III und IV bezeichnet werden.

II. Herstellung der basischen Nickelchloride.

1. Die Fällung von Nickelchloridlösung mit Natronlauge.

Über die Vorgänge bei der Fällung von Nickelchloridlösung mit Lauge lassen sich aus den Angaben von *Britton*⁵⁾, der diese Reaktion elektrometrisch verfolgte, Anhaltspunkte gewinnen. Er fand, dass die Ausfällung einer 0,025-m. Lösung bei einem p_{H} von ungefähr 6,8 beginnt. Mit fortschreitendem Laugenzusatz steigt das p_{H} ziemlich langsam, bei Zusatz von etwas mehr als 80 % der äquivalenten Menge rasch an. Die Ausscheidung ist vollständig bei einem Laugenzusatz von 83 %, dies würde bedeuten, dass der Bodenkörper ein basisches Chlorid von der ungefähren Zusammensetzung $1 \text{ NiCl}_2 \cdot 5 \text{ Ni(OH)}_2$ enthalten würde. *Britton* hat aus der OH-Ionenkonzentration bei Beginn der Fällung das Löslichkeits-

¹⁾ *Habermann*, M. **5**, 432 (1884); *Andrée*, C. r. **106**, 939 (1888).

²⁾ *Hayek*, Z. anorg. Ch. **210**, 341 (1933); *Gire et Narbonne*, C. r. **198**, 2250 (1934); *Montignie*, Bl. [5] **1**, 697 (1934).

³⁾ G. **66**, 104 (1936).

⁴⁾ *Helv.* **19**, 831 (1936).

⁵⁾ *Soc.* **127**, 2110 (1925).

produkt des Nickelhydroxyds berechnet, obschon er beachtete, dass der Niederschlag aus basischem Salz und nicht aus Hydroxyd bestand; er fand einen Wert von $8,7 \times 10^{-19}$.

Wir haben die Fällung von Nickelchloridlösung in der Weise verfolgt, dass wir die aus verschiedenen konzentrierten Lösungen ausfallenden Niederschläge isolierten und röntgenographisch untersuchten, z. T. auch analysierten. Bei einer 0,25-m. Lösung führten wir eine Fällungsreihe durch und bestimmten in den überstehenden Lösungen auf kolorimetrischem Wege mit Hilfe eines Keilkolorimeters das p_H . Nebstdem wurde der Nickelionengehalt der Lösung bestimmt, und zwar wie früher bei den Kobaltsalzlösungen durch Titration mit eingestellter Lauge in der Hitze. Aus der Nickelionenkonzentration vor und nach der Fällung und der zur Fällung verwendeten Laugenmenge liess sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers berechnen. Die verwendeten Methoden der p_H -Bestimmung und Ermittlung der Zusammensetzung erlaubten ein rasches Arbeiten und lieferten Resultate, die zur Gewinnung eines ersten Überblickes genügend genau waren.

Das p_H der Lösung stieg von 7,8 bei 30% Laugenzusatz auf 8,1 bei 90% und nahm bei weiterem Laugenzusatz rasch zu. Die von uns erhaltenen Werte sind also beträchtlich höher, und der steile Anstieg des p_H erfolgte später als bei *Britton*. Diese Unterschiede sind wohl auf die verschiedene Arbeitsweise zurückzuführen.

Die Zusammensetzung der Niederschläge war bis zu ca. 80% Laugenzusatz ungefähr konstant und schwankte zwischen 1 NiCl₂ auf 6—7 Ni(OH)₂. Von einem Laugenzusatz von 80% an nahm der Hydroxydgehalt verhältnismässig rasch zu (vgl. Tab. 3).

Konzentrierte Nickelchloridlösungen vermögen beträchtliche Mengen des frisch gebildeten Niederschlags wieder aufzulösen. So verschwindet beim Zusatz von 2 cm³ 1-n. Natronlauge zu 10 cm³ 4-m. Chloridlösung der zuerst entstandene Niederschlag wiederum vollständig. Eine solche Lösung ist aber instabil und scheidet, sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen festes basisches Salz aus. Auch aus verdünnterer Lösung (1-m.) scheidet sich nach dem Abfiltrieren des ersten Fällungsproduktes beim Erwärmen der klaren Lösung noch weiter basisches Salz aus. Die Menge des aufgenommenen Nickelhydroxyds ist bei der angegebenen Arbeitsweise beträchtlich grösser als *Hayek* feststellte¹⁾, im letzteren Falle handelt es sich wahrscheinlich um Löslichkeit für stabiles Gleichgewicht. Diese instabilen Lösungen von Nickelhydroxyd in Nickelchlorid sind den entsprechenden Lösungen von Zinkhydroxyd in Zinkchlorid an die Seite zustellen. Möglicherweise beruht die beobachtete Aufnahmefähigkeit der kon-

¹⁾ Z. anorg. Ch. **219**, 296 (1934).

zentrierten Salzlösungen für die frischen Niederschläge darauf, dass sich, wie dies *Meerwein*¹⁾ annimmt, die Salzmolekeln mit Wasser zu Aquosäuren $[\text{Me X}_2(\text{OH})_2]\text{H}_2$ umlagern. Diese Säuren vermögen Hydroxyd zu lösen, und in den Lösungen befinden sich die entgegengesetzten geladenen Ionen $[\text{Me X}_2(\text{OH})_2]''$ und Me^+ , durch Umlagerung scheidet sich hieraus festes basisches Salz mit einer ganz andern Konstitution aus.

Die Niederschläge aus verdünnterer Lösung sind sehr voluminös, schleimig und schwer zu filtrieren; beim Auswaschen peptisieren sie sehr leicht. Sie geben bei allen Konzentrationen übereinstimmende Röntgendiagramme (vgl. Fig. 1a). Diese weisen neben einer diffusen Untergrundschwärzung nur wenig stark verbreitete Ringe auf. Auf Grund der Lage der Reflexe ergibt sich, dass es sich um eine stark laminar-disperse Form des mit den grünen Kobalthalogeniden isomorphen basischen Nickelchlorids V handelt; sie soll als Va bezeichnet werden.

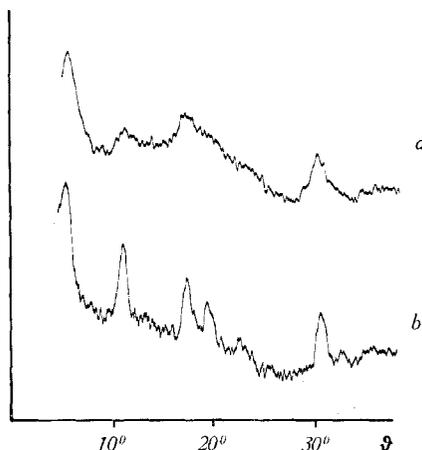


Fig. 1.

Basisches Chlorid Va und V, bzw. basisches Bromid VIa und VI.

Wie kürzlich mitgeteilt wurde²⁾, entsteht beim Umsetzen dieses basischen Salzes mit Lauge, also z. B. bei Versetzen von Nickelchloridlösung mit der äquivalenten Laugenmenge, oder einem Laugenüberschuss nicht die dem blauen Kobalthydroxyd entsprechende α -Form des Nickelhydroxyds. Beim Ersatz der Chlorionen durch Hydroxylionen bildet sich vielmehr von vornherein das Gitter des normalen Nickelhydroxyds, allerdings sind die Teilchen ausserordentlich stark laminar dispers.

¹⁾ A. 455, 227 (1927).

²⁾ *Feitknecht*, Helv. 21, 766 (1938).

2. Die Alterung von frischgefälltem basischem Nickelchlorid.

Die Veränderungen beim Altern von frisch gefälltem Nickelchlorid erfolgen bei tieferer Temperatur ausserordentlich langsam. Wir haben deshalb die Alterung auch bei einigen erhöhten, konstanten Temperaturen, nämlich bei 50°, 100° und in vereinzelt Versuchen auch bei 200° verfolgt.

a) Die Alterung bei Zimmertemperatur.

In Lösung verdünnter als ungefähr 0,2-m. wandelt sich das basische Chlorid Va in Nickelhydroxyd um. Dieser Umwandlungsvorgang wurde zeitlich nicht genauer untersucht. Das entstehende Nickelhydroxyd ist sehr voluminös, schleimig und schwer filtrierbar. Die Röntgendiagramme zeigen scharfe Prismen, aber verbreiterte Basis- und Pyramidenreflexe, das Hydroxyd ist also ausgesprochen laminardispers.

Es löst sich in verdünnter Salzsäure nur langsam auf, dabei färbt es sich intermediär schwarz, da sich offenbar höherwertiges Nickeloxyd bildet. Es kann dies nur so gedeutet werden, dass beim Altern das Hydroxyd in geringem Masse durch Luftsauerstoff oxydiert wird, dass aber Hydroxyd des dreiwertigen Nickels im Gitter des zweiwertigen eingebaut ist und sich das schwarze Oxyd erst beim Lösen in Säure intermediär ausscheidet. Es ist beabsichtigt, dieser Erscheinung der Oxydation von Nickelhydroxyd weiter nachzugehen.

Nach dem Altern ist das p_H der Lösungen beträchtlich kleiner und erreicht einen Wert von ungefähr 7. Dies bedeutet, dass sich die Hydroxylionenkonzentration um rund eine Zehnerpotenz verkleinert hat, das gealterte Hydroxyd um rund zwei Zehnerpotenzen schwerer löslich ist als das frisch gefällte basische Salz. Aus der Konzentration der Hydroxylionen und der Nickelionen, die in einigen Reaktionsgemischen ermittelt wurde, lässt sich das Löslichkeitsprodukt des Nickelhydroxyds berechnen. Wir fanden im Mittel aus 4 Bestimmungen einen Wert von $1,1 \times 10^{-16}$ 1).

Bei Konzentration von 0,25-m. und grösser bilden sich beim Altern basische Chloride. Es erscheint fraglich, ob die Konzentration von 0,25-m. dem Gleichgewicht Hydroxyd/basisches Salz entspricht, da unter andern Bedingungen basisches Salz noch bis zu kleineren Konzentrationen erhalten werden konnte. Es ist aber bemerkenswert, dass die Bildungsgrenze für basisches Salz wesent-

¹⁾ Dieser Wert ist um mehr als 2 Zehnerpotenzen grösser als der von *Britton* angegebene. Es scheint aber, dass der von *Britton* bei seiner Berechnung eingesetzte Wert für die Nickelionenkonzentration zu klein angenommen wurde; ausserdem lag basisches Salz vor und nicht Hydroxyd.

lich höher liegt als bei den Chloriden des Kobalts, Zinks oder Cadmiums.

Im Konzentrationsgebiet von 0,25-m. bis 1,5-m. bildet sich ein basisches Salz, das in Form voluminöser gallertiger Flocken auftritt, es ist aber leicht filtrierbar. In den in konzentrierteren Lösungen entstandenen Bodenkörpern enthalten die Flocken vereinzelte grössere im polarisierten Licht aufhellende Teilchen. Das Röntgendiagramm dieses basischen Chlorids ist verhältnismässig linienarm (Fig. 2d), die Linien sind stets schwach verbreitert, besonders bei den Präparaten aus verdünnter Lösung. Bei den Präparaten aus den konzentrierteren Lösungen kommt die mikroskopisch festgestellte geringere Dispersität und bessere Gitterordnung auch im Röntgendiagramm zum Ausdruck. Die Linienverbreiterung ist aber auch bei Präparaten, die während eines Jahres

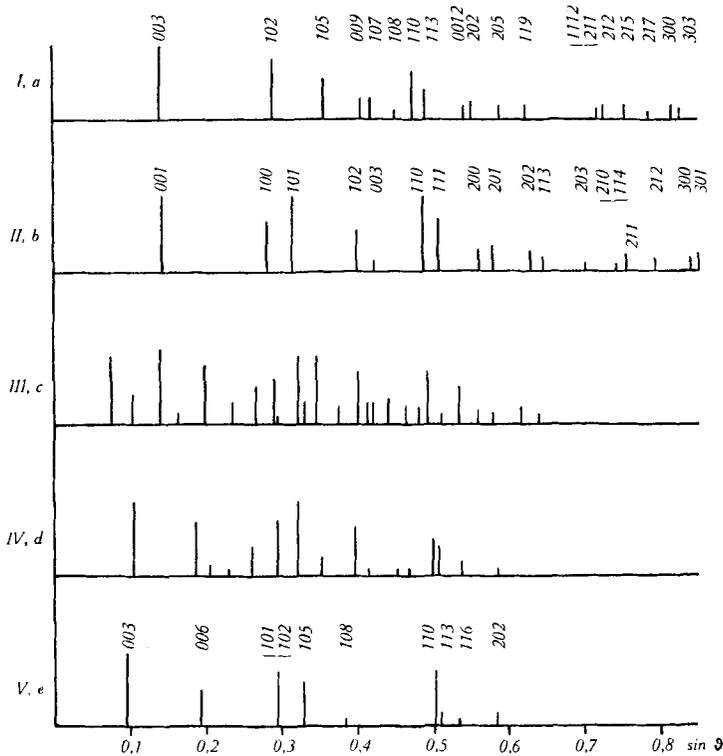


Fig. 2.
Basische Nickelchloride.

unter der Chloridlösung lagerten, noch zu beobachten. Diese Verbindung wurde als basisches Chlorid IV bezeichnet. Sie ist hellgrün mit einem Stich ins gelbliche. Sie löst sich in verdünnter

(2-n.) Salzsäure nur langsam auf, dabei scheidet sich intermediär in geringer Menge ein schwarzes Produkt aus, ein Zeichen, dass das so hergestellte basische Chlorid etwas höherwertiges Nickel enthält.

Unter Lösungen konzentrierter als 1,5-m. werden die Niederschläge beim Altern mikroskopisch inhomogen. Sie bestehen nachher aus flockigen, gelförmigen mikroskopisch amorphen Anteilen und Aggregationen von Nadeln oder Faserbüscheln. Aus klaren, an Hydroxyd übersättigten Lösungen scheiden sich langsam nur nadelige Aggregationen und Faserbüschel aus. Die flockigen und die nadeligen Anteile erweisen sich röntgenographisch als identisch. Die mikroskopische Inhomogenität der gealterten Niederschläge ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Umwandlung des ersten Fällungsproduktes topochemisch erfolgt und zu einer dem Ausgangsmaterial substituierten flockigen Form führt, dass sich aber nebstdem aus der an Hydroxyd noch übersättigten Lösung langsam größer krystallisiertes basisches Chlorid der gleichen Struktur ausscheidet.

Diese Verbindung wurde als basisches Chlorid III bezeichnet. Sie ist hell grasgrün und gibt ein sehr linienreiches Röntgendiagramm (vgl. Fig. 2c). Sie löst sich in verdünnter Salzsäure noch viel langsamer auf als das basische Salz IV und enthält kein höherwertiges Nickel.

b) Alterung bei 50°.

Die Präparate wurden in geschlossenen Gefäßen längere Zeit, d. h. bis zu 6 Monaten auf 50° erhitzt. Es zeigte sich, dass nach einem Monat keine weiteren Veränderungen mehr eintraten.

Unter verdünnteren Lösungen bis zu ungefähr 0,25-m. wandelt sich der Bodenkörper in Hydroxyd um.

Bei etwas höheren Konzentrationen, bis zu ungefähr 0,5-m. wird ein Teil des basischen Chlorids Va unter Vergrößerung der Teilchen und Ausheilung des Gitters stabilisiert, ein anderer Teil wandelt sich in Hydroxyd um. Die Niederschläge bestehen nach beendeter Umwandlung aus Hydroxyd und basischem Chlorid V, letzteres zunehmend mit zunehmender Konzentration der Lösung.

Unter Lösungen mit einer Konzentration von 0,75-m. und mehr bildete sich basisches Chlorid IV. Ähnlich wie bei Zimmertemperatur war das Gitter der bei höherer Konzentration entstandenen Präparate besser durchgebildet.

Bei sehr hoher Konzentration bildete sich basisches Chlorid III.

Da es nicht gelang, durch Alternlassen der frischgefällten Niederschläge das basische Chlorid V mit einigermaßen gut durchgebildetem Gitter und in reiner Form zu erhalten, wurden ähnlich

wie bei der Herstellung von grünem, basischem Kobaltbromid¹⁾, Lösungen von Nickelchlorid verschiedener Konzentration mit Magnesiumoxyd umgesetzt.

Dabei ergab sich, dass bis zu einer Konzentration von 0,12-m. neben Nickelhydroxyd basisches Salz entstand, also bis zu wesentlich grösserer Verdünnung als beim Altern der Hydroxydfällungen. In einer 0,37-m. Lösung bildete sich das basische Chlorid V schon fast frei von Hydroxyd. Bei höherer Konzentration (1,5-m.) wandelt sich das primär gebildete basische Chlorid V langsam in IV um. In 0,5-m. Lösung gelang es aber, reines basisches Chlorid V zu erhalten. Auch so hergestellt, war es hochdispers und zeigte ein unvollkommen durchgebildetes Gitter (vgl. Fig. 1b).

c) Alterung bei 100°.

Beim Erhitzen auf 100° wandelt sich das frischgefällte basische Chlorid Va bis zu einer Konzentration von 0,32-m. in Hydroxyd um. Bei Konzentrationen von 0,5-m. bis zu 3,3-m. bildet sich stets das basische Chlorid II²⁾ (Fig. 2b). Die Diagramme der bei 0,37 und 0,43-m. erhaltenen Präparate zeigten noch zwei Reflexe, die den beiden innersten Linien von basischem Chlorid V entsprachen.

Die Umwandlung des basischen Chlors Va beim Erwärmen auf 100° wurde unter einer 0,43-m. Lösung röntgenographisch näher untersucht. Dabei erwies sich, dass sich der Vorgang wie folgt abspielt: Einerseits findet eine Kornvergrößerung und Ausheilung des Gitters von Va, also ein Übergang zu V statt, nebst dem wandelt sich ersteres direkt in II und teilweise auch in Hydroxyd um. Nach 4—8 Stunden enthalten die Präparate alle drei Verbindungen zu ungefähr gleichen Teilen. Bei weiterem Erwärmen wandelt sich das Hydroxyd vollständig in basisches Chlorid um, und zwar ist diese Umwandlung nach 30 Stunden vollständig. Dagegen werden die letzten Reste von basischem Chlorid V nicht vollständig umgesetzt. Auffallend ist, dass auch bei 120-stündigem Erwärmen die Röntgendiagramme stets nur die Basis-, eventuell auch Prismen-reflexe von V aufweisen, nicht aber Pyramidenreflexe. Zudem ist der Gehalt der Präparate an V auch bei gleicher Herstellung schwankend. Diese Tatsachen könnten so gedeutet werden, dass dünne Schichtenpakete von V im Gitter von II eingelagert sind und so ein „Mischkörper“ von II und V entsteht. Eine solche Einlagerung und Stabilisierung von V wird wahrscheinlich dadurch stark begünstigt, dass der Schichtenabstand von II ziemlich genau $\frac{2}{3}$ desjenigen von V ist.

¹⁾ Helv. **19**, 448 (1936).

²⁾ Vgl. Helv. **19**, 831 (1936).

Erwärmt man eine an Nickelhydroxyd übersättigte konzentrierte Nickelchloridlösung, so scheidet sich daraus rasch das basische Chlorid II aus, und zwar in einer laminardispersen Form, besonders ausgeprägt bei den höhern Konzentrationen.

d) Alterung bei 200°.

Basisches Chlorid Va wurde bei zwei verschiedenen Konzentrationen 0,25-m. und 2,5-m. im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt.

Bei der kleinern Konzentration bildete sich basisches Chlorid II, und zwar in disperser Form, grössere Krystalle wurden selbst unter diesen Bedingungen nicht erhalten. Die Farbe von II ist gelblichgrün, das im Einschmelzrohr erhaltene Präparat war etwas weniger gelbstichig als die bei 100° erhaltenen Präparate, vor allem diejenigen aus höher konzentrierten Lösungen.

Unter der 2,5-m. Lösung bildete sich basisches Chlorid I, in Form eines hellgelben, dispersen sehr schlecht filtrierbaren Pulvers. Es gibt ein charakteristisches Röntgendiagramm mit scharfen Linien (Fig. 2a).

e) Allgemeine Folgerungen.

Im Diagramm (Fig. 3) sind die Ergebnisse der Alterungsversuche graphisch zusammengestellt. Die Kreise bezeichnen die ausgeführten Versuche, die Striche geben die Grenzen der einzelnen Bildungsgebiete an.

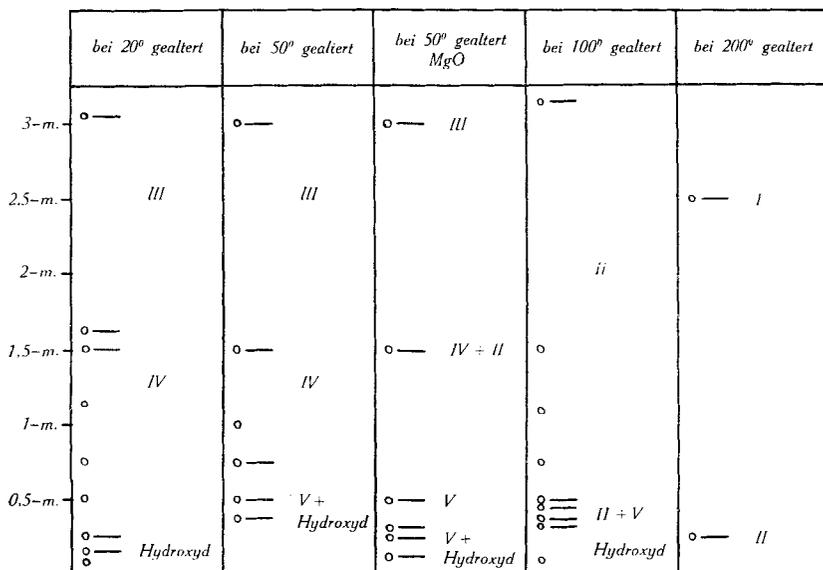


Fig. 3.

Bildungsgebiete der basischen Nickelchloride.

Aus der Zusammenstellung geht deutlich hervor, dass sich die Grenze zwischen der Bildung von basischem Salz und Hydroxyd, nicht, wie zu erwarten wäre, mit steigender Temperatur nach höhern Konzentrationen verschiebt. So ist diese Grenze bei 50° abhängig vom Reaktionsmittel und liegt bei Verwendung von Magnesiumoxyd bei beträchtlich niedrigerer Konzentration. Bei 200° ist sie deutlich niedriger als bei 100°.

Die Chloride I und II entstehen bei hoher Temperatur bei Konzentrationen, bei denen bei tieferer III und IV gebildet werden. Einmal gebildet, wandeln sie sich aber bei tiefern Temperaturen nicht mehr in letztere um. Hieraus sowie aus der Zusammensetzung ist zu schliessen, dass I und II wahrscheinlich auch bei tieferer Temperatur die beständigeren Verbindungen sind. Der Umstand, dass sie sich nicht bilden, ist wohl auf die grosse Reaktionsfähigkeit dieser Systeme zurückzuführen.

Diese Reaktionsträgheit bedingt wohl auch die eingangs erwähnten Verhältnisse der Bildungsgrenze Hydroxyd/basisches Salz. Offenbar ist die Bildungsgeschwindigkeit des Hydroxydes bei tiefern Temperaturen grösser als diejenige der basischen Salze. Einmal gebildet, ist das Hydroxyd dann seinerseits so reaktionsträge, dass es sich nicht mehr in stabileres basisches Salz umwandelt. Ähnliche Verhältnisse wurden seinerzeit auch beim Magnesiumhydroxyd angetroffen¹⁾.

III. Zusammensetzung und Konstitution.

a) Die Isolierung der basischen Chloride bereitete zum Teil nicht geringe Schwierigkeiten. Die frisch gefällten Niederschläge begannen sich zu peptisieren, wenn die überstehende Lösung verdünnter als ungefähr 0,05-m. an Nickelchlorid wurde. Sie waren zudem so feinteilig, dass sie die Filterporen verstopften. Die Peptisation konnte in der Weise vermieden werden, dass dem Waschwasser Aceton begefügt wurde. Nickelchlorid ist allerdings in reinem Aceton kaum löslich. Durch Blindversuche überzeugten wir uns aber, dass bei unserer Arbeitsweise keine Ausscheidung von Nickelchlorid erfolgte.

Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, dass u. U. ein Teil des Nickelchlorids durch Wasser aus den basischen Salzen ausgelaugt wird. Dies konnte wiederum dadurch vermieden werden, dass den letzten Anteilen des Waschwassers Aceton begefügt wurde.

Die Analyse der festen Präparate erfolgte gravimetrisch nach einer Halbmikromethode. Nickelion wurde mit Dimethylglyoxim, Chlorion mit Silbernitrat bestimmt.

Diese erwähnten Schwierigkeiten bedingen, dass den Analysendaten, vor allem bei den hochdispersen Produkten, eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Aus diesem Grunde wurde die Zusammensetzung der frisch gefällten Niederschläge, wie im Abschnitt II erwähnt, aus dem Mischungsverhältnis ermittelt.

Über Zusammensetzung und Konstitution der basischen Chloride I und II ist in der frühern Mitteilung berichtet worden, und es braucht hier nicht mehr darauf eingegangen zu werden.

¹⁾ Helv. 9, 1018 (1926).

b) Basisches Chlorid III.

Das basische Chlorid III ist eine hellgrüne Verbindung, die je nach der Darstellung in hochdispenser Form unter Bildung von Gelkörnern, oder in kleinen, z. T. sphärolithartig aggregierten Nadeln auftritt. Es gibt an Wasser unter Erhaltung der äusseren Form kleine Mengen von Nickelchlorid ab. Die Chloridabgabe erfolgt leichter bei hochdispersen als bei gröber krystallinen Präparaten. Bei fortgesetztem Auswaschen können beträchtliche Mengen Chlorid abgegeben werden, ohne dass auf dem Röntgendiagramm das Auftreten einer neuen chloridärmern Krystallart festgestellt werden könnte (vgl. Tab. 1, 46a). Bei längerem Lagern unter einer entsprechenden Menge Wasser bildet sich Hydroxyd. Die Tatsache, dass beträchtliche Mengen von Chlorid ohne Strukturänderung abgegeben werden können, ist wahrscheinlich so zu deuten, dass sich oberflächlich an den Teilchen ein dünner Überzug von Hydroxyd bildet, der röntgenographisch nicht feststellbar ist.

Das eben Gesagte wird durch folgenden orientierenden Versuch illustriert und ergänzt. Präparat 46 wurde fünfmal mit wenig Wasser ausgelaugt. Sein Chloridgehalt sank auf fast die Hälfte (vgl. Tab. 1), ohne dass eine strukturelle Änderung zu beobachten gewesen wäre. Das Präparat wurde hierauf während 5 Tagen unter Wasser aufbewahrt, dabei wandelte es sich teilweise in Hydroxyd um, die überstehende Lösung war 0,017-m. an Nickelchlorid. Obschon der Bodenkörper aus basischem Salz und Hydroxyd bestand, erscheint es sehr fraglich, ob diese Konzentration dem Gleichgewicht der beiden entspricht, wahrscheinlich handelt es sich nur um einen metastabilen Zustand.

Die Konzentration des Nickelchlorids, die sich über dem basischen Salz einstellt, ist sehr viel niedriger als die Bildungskonzentration. Dieses Verhalten ist ganz analog dem der basischen Chloride I und II und verschieden von dem der niedrig basischen Salze des Zinks. Es ist dies eine Folge der in der Einleitung besprochenen Reaktionsträgheit der vorliegenden Systeme. Im Zusammenhang damit steht auch die Tatsache, dass sich das basische Chlorid III in verdünnter Salzsäure nur sehr langsam löst.

Das eben besprochene Verhalten von basischem Chlorid III gegenüber Wasser bedingte, dass die Isolierung einige Schwierigkeiten bereitete. In der Tabelle I sind die Resultate der Analysen einiger unter verschiedenen Bedingungen hergestellter Präparate zusammengestellt. Dabei ist auch ein Präparat mitaufgenommen, das in anderem Zusammenhange, nämlich bei Untersuchungen über die Korrosion von Metallen in sauren Dämpfen erhalten wurde¹⁾. Beim Angriff von Nickel in verdünnten Chlorwasserstoffdämpfen bildet sich auf dem Metall eine dicke Kruste einer grünen Verbindung, die sich röntgenographisch als basisches Chlorid III erweist.

¹⁾ H. Bürgi, Diss. Bern 1939.

Aus der Zusammenstellung der Tabelle 1 geht hervor, dass dem basischen Chlorid III wohl die Formel $1 \text{ NiCl}_2, 2 \text{ Ni(OH)}_2, x \text{ H}_2\text{O}$ zukommt. Der Wassergehalt war bei den aus Lösung isolierten Präparaten rund 4, bei dem längere Zeit lufttrocken aufbewahrten Präparat K 16 3 Mole auf 1 Chlorid. Bei den wasserreichen Präparaten ist möglicherweise ein Teil des Wassers nur adsorptiv gebunden.

Tabelle 1.

Nr. des Präp.	Analyse		Auf 1 NiCl_2 kommen		Darstellungsweise
	Ni%	Cl%	Ni(OH)_2	H_2O	
28a	45,32	18,39	1,99	4,0	3-m. Lsg. MgO, 50°, 4 Tage.
46	43,95	18,21	1,91	4,5	1,75-m. Lsg. NaOH, 20°, 1 Jahr, hochdispers.
K 16	47,31	19,68	1,91	3,0	Korrosion v. Ni über HCl-Dampf.
63	41,03	13,72	2,64	—	3-m.; 20°, langsam ausgeschieden, Kryst.nadeln; 4mal ausgelaugt.
46a	45,45	11,90	3,61	—	Nr. 46 5mal ausgelaugt.

Das Röntgendiagramm von basischem Chlorid III liess sich nicht weiter auswerten. Es lässt auf ein kompliziert gebautes Gitter mit grosser Elementarzelle schliessen.

c) Basisches Chlorid IV.

Von basischem Chlorid IV wurde wieder eine Anzahl unter verschiedenen Bedingungen hergestellter Präparate analysiert. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Da sie nicht in absolut gleicher Weise getrocknet wurden, schwankt der Wassergehalt, und zwar ungefähr zwischen 5—7 Mol auf 1 Mol Nickelchlorid. Es dürfte sich dabei hauptsächlich um adsorptiv gebundenes Wasser handeln, der Wassergehalt ist deshalb nicht angegeben.

Tabelle 2.

Nr. des Präp.	Konz. der Lösung	Analyse		Verhältnis $\text{NiCl}_2 : \text{Ni(OH)}_2$	Darstellungsweise
		% Ni	% Cl		
40	0,25-m.	47,54	13,09	1 : 3,38	Mit NaOH gefällt. bei 20° während $\frac{1}{2}$ —1 $\frac{1}{2}$ Jahren gealtert.
41	0,5-m.	46,85	11,18	1 : 4,05	
44	1,15-m.	46,34	13,96	1 : 3,01	
45	1,5-m.	45,15	12,07	1 : 3,51	
45a	1,5-m.	46,85	6,71	1 : 7,42	
34a	1,5-m.	45,80	9,97	1 : 4,58	Nr. 45 6mal mit Wasser ausgelaugt. 5 Monate bei 50° gealtert.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, schwankt bei den bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Präparaten der Hydroxyd-

gehalt zwischen 3—4 Mol pro 1 Mol Chlorid. Bei dem bei 50° hergestellten Präparat ist er noch etwas grösser. Beim weitem Auswaschen mit Wasser werden beträchtliche Mengen Chlorid ausgelaut und die Zusammensetzung nähert sich der von *Andrée* sowie von *Gire* und *Narbonne*¹⁾ angegebenen.

Diese wechselnde Zusammensetzung ist z. T. auf die oben angegebenen Schwierigkeiten beim Isolieren der Präparate zurückzuführen. Es kann aber als sicher angesehen werden, dass auch in den chloridreichen Präparaten das Chlorid nicht einfach grobmechanisch beigemischt ist als Folge ungenügenden Auswaschens. Der Gehalt an Chlorid wäre nämlich so gross, dass er röntgenographisch feststellbar wäre. Es ist vielmehr anzunehmen, dass das Gitter des basischen Chlorids IV bis zu einem Verhältnis Chlorid: Hydroxyd von ungefähr 1:3 Chlorid aufnehmen, beim Behandeln mit Wasser dieses aber z. T. abgeben kann, ohne dass das Gitter zusammenbricht.

Das Röntgendiagramm des basischen Chlorids IV liess sich bis jetzt nicht vollkommen indizieren. Es lässt aber einen doppelschichtengitterartigen Bau vermuten. Es ist auffallend, dass der Ablenkungswinkel des innersten Reflexes nicht ganz konstant ist. Er führt auf einen Gitterebenenabstand der zwischen 7,3 und 7,8 Å schwankt. Die höhern Ordnungen dieses Reflexes lassen sich aber nicht einwandfrei feststellen. Die Diagramme zeigen nebstdem Linien, die als sog. „Hydroxydringe“²⁾ gedeutet werden können und aus diesen kann der Abstand der Metallionen in den Hauptschichten berechnet werden; man kommt auf einen Wert von rund 3,05 Å.

d) Das basische Chlorid V.

Weiter oben wurde mitgeteilt, dass es nur durch Hydrolyse mit Magnesiumoxyd gelang, basisches Chlorid V in einigermaßen vollkommen kristallisierter Form zu erhalten, und zwar auch nur in einem recht engen Konzentrationsbereich. Die Analyse eines in dieser Weise aus 0,5-m. Lösung erhaltenen, während 4 Tagen bei 50° gealterten Präparates ergab die folgende Zusammensetzung:

Ni: 49,97% Cl 7,46%;

auf 1 Nickelchlorid kommen 6,2 Nickelhydroxyd.

Da das Isolieren der frisch gefällten Niederschläge von basischem Chlorid Va grosse Schwierigkeiten bereitete, wurde die Zusammensetzung in der oben erwähnten Weise ermittelt, indem der Chloridgehalt des Bodenkörpers aus der Zusammensetzung der Ausgangs- und Endlösung und dem Mischungsverhältnis berechnet wurde.

¹⁾ l. c.

²⁾ *Feilcknecht*, *Helv.* **16**, 427 (1933); **18**, 28 (1935).

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für mehrere Mischungsverhältnisse zusammengestellt. Die Ausgangslösungen waren 0,25-m. an Nickelchlorid und 0,5-m. an Natriumhydroxyd.

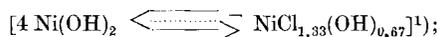
Tabelle 3.

Mischungsverhältnis NiCl ₂ : NaOH	Konzentration der Endlösung		Zusammensetzung d. Niederschlags NiCl ₂ : Ni(OH) ₂
	an Ni-Ionen ber. für Ni(OH) ₂	gefunden	
10 : 4	0,1075	0,097	1 : 6,9
10 : 6	0,0625	0,048	1 : 6,4
10 : 8	0,028	0,0125	1 : 7,3
10 : 9	0,013	0,000	1 : 9,0

Wie aus der Tabelle ersichtlich, kommen auch beim basischen Chlorid Va auf 1 Molekel Nickelchlorid zwischen 6 und 7 Molekeln Nickelhydroxyd. Bei höhern Mischungsverhältnissen nimmt der Hydroxydgehalt zu, weil beim Zusatz vermehrter Laugenmengen das basische Salz zu Hydroxyd umgesetzt wird, das allerdings so fein verteilt ist, dass es im Röntgendiagramm nicht hervortritt.

Das Röntgendiagramm von basischem Chlorid V lässt sich vollkommen hexagonal indizieren, wie auf Fig. 2e angedeutet. Die Indices gehorchen der Rhomboederbedingung. Für die Gitterdimensionen erhält man $c = 24,0 \text{ \AA}$, $a = 3,05 \text{ \AA}$. Die Werte sind, da die Linien etwas verbreitert sind, nicht sehr genau. Aus der Grösse der Elementarzelle ergibt sich, dass das basische Chlorid V isomorph ist mit den grünen basischen Kobalthalogeniden. Es liegt also ein Doppelschichtengitter vor mit geordneten Hydroxydschichten die rhomboedrisch gegeneinander verschoben sind und ungeordneten Zwischenschichten von basischem Chlorid. Der Schichtenabstand beträgt 8 \AA , der Abstand der Nickelatome in den Hydroxydschichten ist, wie bei den entsprechenden Kobaltverbindungen, um rund $0,07 \text{ \AA}$ kleiner als beim reinen Hydroxyd.

Das basische Nickelchlorid V ist chloridreicher als die isomorphen Kobaltverbindungen. Es erscheint wahrscheinlich, dass wie bei diesen auf 4 Metallatome der Hauptschicht eines in der Zwischenschicht kommt, und dass demnach das Verhältnis der Chlorionen zu den Hydroxylionen in der Zwischenschicht grösser als 1 : 1 ist. Aus den oben mitgeteilten Analysendaten ergibt sich aus dem Mittelwert als mögliche Formel, wenn die früher eingeführte Schreibweise benutzt wird:



dabei sind die Indices von Cl und OH noch unsicher und können möglicherweise innerhalb bestimmter Grenzen schwanken.

¹⁾ Helv. 21, 766 (1938).

Auch bei den am vollkommensten gebauten Präparaten von basischem Chlorid V, die erhalten werden konnten, waren die Röntgenreflexe schwach verbreitert und zeigten eine Intensitätsabnahme mit zunehmender Ordnung (vgl. Fig. 1b), hauptsächlich die hkl-Reflexe. Demnach sind bei diesen Präparaten die Teilchen hochdispers, stark laminar ausgebildet und noch unvollkommen geordnet.

Bei den Diagrammen von Va sind die Basisreflexe noch mehr verbreitert und schwächer. Die Verbreiterung und Abschwächung der Pyramidenreflexe ist aber viel ausgeprägter, so dass z. B. 105 mit 102 zusammenverschmolzen sind. Dies lässt darauf schliessen, dass wie in andern Fällen von Substanzen mit Schichtengittern, Teilchen vorliegen, bei denen sehr dünne Schichtenpakete mit konstantem Abstand, aber parallel gegeneinander verschoben, zusammengelagert sind¹⁾. Die beiden Formen V und Va unterscheiden sich demnach in der gleichen Weise wie die basischen Cadmiumchloride III und IIIa. Wie dort können zwischen beiden alle möglichen Zwischenstufen auftreten.

Zusammenfassung.

1. Es wird auf die besonderen Merkmale der Chemie der basischen Nickelsalze hingewiesen, es sind dies vor allem die grosse Reaktionsträgheit und das geringe Krystallisationsvermögen.

2. Der Vorgang der Fällung von Nickelchloridlösung mit Natronlauge wird untersucht. Bis zur praktisch vollständigen Ausfällung der Nickelionen entsteht laminardisperses basisches Chlorid, das sich erst nachträglich in Hydroxyd umwandelt. Konzentrierte Nickelchloridlösungen vermögen beträchtliche Mengen Hydroxyd unter Bildung instabiler Lösungen aufzunehmen. Es bilden sich dabei möglicherweise lösliche Salze von komplexen Aquosäuren, aus ihnen scheidet sich langsam basisches Chlorid als Festkörperverbindung ganz anderer Konstitution aus.

3. Unter verdünnten Lösungen wandelt sich das basische Chlorid beim Altern in Hydroxyd um, dabei sinkt das p_H um rund 1. Aus der Nickelionenkonzentration und dem p_H dieser Lösungen wird das Löslichkeitsprodukt des Nickelhydroxyds zu $1,1 \times 10^{-16}$ bestimmt.

4. Die Untersuchung der Alterung unter konzentrierteren Lösungen, bis zu 3-m., und bei verschiedenen Temperaturen, bis zu 200° führte zu fünf strukturell verschiedenen basischen Chloriden (I—V). Infolge der Reaktionsträgheit liessen sich die Gleichgewichtsbedingungen nicht festlegen. Wahrscheinlich ist aber die grössere Zahl der basischen Nickelchloride nur metastabil.

¹⁾ Vgl. z. B. U. Hofmann und D. Wilm, Z. El. Ch. **42**, 504 (1936).

5. Die Zusammensetzung schwankt z. T. innerhalb bestimmter Grenzen. In einigen Fällen war sie infolge der hohen Dispersität und Zersetzlichkeit nicht ganz sicher zu ermitteln; dies gilt vor allem auch für den Wassergehalt. Es ergaben sich die folgenden Idealformeln:

- I: 1 NiCl₂, 1 Ni(OH)₂¹⁾
 II: 1 NiCl₂, 3 Ni(OH)₂ (1 NiCl₂, 1,93—4,27 Ni(OH)₂)¹⁾
 III: 1 NiCl₂, 2 Ni(OH)₂ 3—4 H₂O
 IV: 1 NiCl₂, 3—4 Ni(OH)₂ x H₂O
 V: 1 NiCl₂, 6—7 Ni(OH)₂ x H₂O

6. Alle fünf basischen Chloride gehören zu den Krystall- oder Festkörperverbindungen. I und II besitzen ein „Einfachschichtengitter“ und zwar krystallisiert I im C 19-, II im C 6-Typ. V ist isomorph mit den grünen basischen Kobalthalogeniden, besitzt also ein „Doppelschichtengitter“ mit rhomboedrisch gegeneinander verschobenen geordneten Hydroxydschichten und Zwischenschichten von ungeordnetem basischem Chlorid; es ist stets mehr oder weniger unvollkommen ausgebildet und laminardispers. IV ist wahrscheinlich auch nach dem Prinzip der Doppelschichtengitter gebaut. Über den komplizierten Bau von III lassen sich noch keine Aussagen machen.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

174. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle VIII

von W. Feitknecht.

Über basische Nickelbromide

experimentell bearbeitet von A. Collet.

(21. X. 39.)

I. Einleitung.

Über ein basisches Nickelbromid haben als erste *Ferrari* und *Curti* berichtet²⁾. Sie erhielten es durch Hydrolyse einer Nickelbromidlösung im Einschmelzrohr bei ungefähr 200°. Wir haben diese Verbindung in ähnlicher Weise hergestellt und haben in einer frühern Mitteilung deren Zusammensetzung und Konstitution diskutiert³⁾.

Eine systematische Untersuchung der basischen Nickelbromide hat uns zur Auffindung von 6 strukturell verschiedenen Verbindungen geführt. Vier davon sind mit entsprechenden Chloriden

¹⁾ *Feitknecht* und *Collet*, *Helv.* **19**, 831 (1936).

²⁾ *G.* **66**, 104 (1936).

³⁾ *Helv.* **19**, 831 (1936).