

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).

isomorph. Ein dem Nickelchlorid I entsprechendes Bromid konnte, in Übereinstimmung mit *Ferrari* und *Curti*, nicht erhalten werden. Dafür wurden zwei weitere Verbindungen gefunden, für die keine analogen Strukturen beim Chlorid auftreten. Wir haben die Verbindungen wiederum von I—VI numeriert, wobei mit I das bei hoher Temperatur, mit VI das primär beim Fällen entstehenden basische Bromid bezeichnet wurde. Die weitere Numerierung erfolgte nach Massgabe der Entstehungsbedingungen, wobei es allerdings nicht ohne eine gewisse Willkür abging.

II. Herstellung von basischen Nickelbromiden.

1. Die Fällung von Nickelbromidlösung mit Natronlauge.

Die Erscheinungen beim Fällen einer Nickelbromidlösung mit Lauge sind den beim Chlorid mitgeteilten sehr ähnlich. Bei langsamem Zufügen des Alkali scheidet sich der gesamte Nickelionengehalt der Lösung als basisches Salz ab und erst nach erfolgter vollständiger Ausfällung findet bei weiterem Zufügen von Hydroxylionen die Umsetzung zu Hydroxyd statt.

Die Ausfällung erfolgt bei ungefähr gleicher Hydroxylionenkonzentration wie beim Chlorid und der Bodenkörper hat ungefähr die gleiche Zusammensetzung, d. h. auf 1 Molekel Nickelbromid kommen 6—7 Molekeln Hydroxyd (vgl. Tab. 4).

Das Röntgendiagramm dieses beim Fällen entstehenden basischen Bromids zeigt neben diffuser Untergrundschwärzung einige wenige stark verbreiterte Ringe, die auf Isomorphie mit dem entsprechend hergestellten Chlorid schliessen lassen. Dieses basische Bromid VIa zeigt einen ebenso geringen Ordnungsgrad wie das entsprechende basische Chlorid Va (vgl. Fig. 1a der vorangehenden Mitteilung). Auch morphologisch gleicht der Niederschlag aus Bromidlösung ganz derjenigen aus Chloridlösung, d. h. er ist sehr voluminös, schleimig und leicht peptisierbar.

In konzentrierteren Lösungen, deutlich von 1-m. an, löst sich der zuerst ausfallende Niederschlag mit zunehmender Konzentration in zunehmender Menge wieder auf. Die Aufnahmefähigkeit konzentrierter Bromidlösungen für Nickelhydroxyd scheint grösser zu sein als die der entsprechenden Chloridlösungen. Aus diesen Lösungen scheidet sich beim Stehen langsam das basische Bromid II in Form dichter Knäuel sehr dünner Nadeln aus.

2. Die Alterung von frischgefälltem basischem Nickelbromid.

a) Die Alterung bei Zimmertemperatur.

Die Veränderungen, die frischgefälltes basisches Nickelbromid beim Altern bei Zimmertemperatur erleidet, sind ganz analog den-

jenigen beim Chlorid. Bis zu einer Konzentration von 0,16-m. entsteht Hydroxyd, wiederum sehr voluminös und mehr oder weniger ausgesprochen laminardispers. Das p_H der Lösungen sinkt auf den gleichen Betrag wie beim Chlorid. In konzentrierteren Lösungen, 0,2-m. und mehr, bildet sich basisches Salz. Niederschläge, die nach beendeter Alterung Gemische von beiden enthielten, wurden nicht beobachtet. Ähnlich wie beim Chlorid findet aber nicht eine Kornvergrößerung und Ausheilung des Gitters von basischem Bromid VIa statt, es entsteht vielmehr das Gitter einer neuen Verbindung. Ihre Bildung erstreckt sich über Monate, dabei entstehen zunächst kleinste Keime mit unvollkommen ausgebildetem Gitter, die sich allmählich weiterentwickeln, aber auch nach fünfjähriger Alterung sind in den mittelkonzentrierten Lösungen die Niederschläge noch sehr hochdispers, voluminös und gallertig und besitzen einen unvollkommenen Gitterbau.

Das bei Konzentrationen zwischen 0,2- und 1,2-m. entstehende basische Bromid, das durch das Röntgendiagramm der Fig. 1, V charakterisiert ist, soll als basisches Bromid V bezeichnet werden. Unter einer 1,8-m. Lösung bildet sich ein äußerlich gleiches Produkt, sein Röntgendiagramm ist ebenfalls ähnlich, zeigt aber einige Linien mit charakteristischen Unterschieden. Es wurde als basisches Bromid IV bezeichnet und erweist sich als isomorph mit basischem Chlorid IV (Fig. 1, IV).

In konzentrierter Lösung (3-m.) löst sich, wenn nur wenig Lauge zugefügt wird, wie schon erwähnt, der zuerst entstehende Niederschlag wieder auf. Das sich allmählich aus dieser Lösung ausscheidende basische Bromid II ist isomorph mit dem basischen Chlorid III (vgl. Fig. 1, II).

b) Die Alterung bei 50°.

Bei 50° erfolgen die Veränderungen beim Altern entsprechend rascher. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei der basisches Bromid VIa während 50 Tagen unter Lösungen blieb, deren Konzentration von 0,25-m. bis 2-m. anstieg, lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen.

In den verdünnteren Lösungen bleiben die Niederschläge sehr voluminös und hochdispers. Unter 2-m. Lösung dagegen entstehen geringe Mengen einer gröber krystallisierten Verbindung in Form von Faserbüscheln.

Die Grenze zwischen der Bildung von Hydroxyd und basischem Salz liegt höher als bei Zimmertemperatur, unter 0,25-m. Lösung bildet sich schon reines Hydroxyd, unter 0,5-m. ein Gemisch von Hydroxyd und basischem Salz.

Das basische Bromid V tritt nicht mehr auf, es bildet sich vielmehr an dessen Stelle das basische Bromid IV (unter 1-m. und 1,5-m. Lösungen). Unter Lösungen mittlerer Konzentration

(2-m.) wandelt sich das basische Bromid VIa nicht mehr in eine neue Verbindung um, unter diesen Bedingungen findet vielmehr einfach eine Vergrößerung und Ausheilung der Teilchen statt, es entsteht basisches Bromid VI (Fig. 1, VI), das isomorph ist mit dem basischen Chlorid V (vgl. Fig. 1b der vorangehenden Mitteilung).

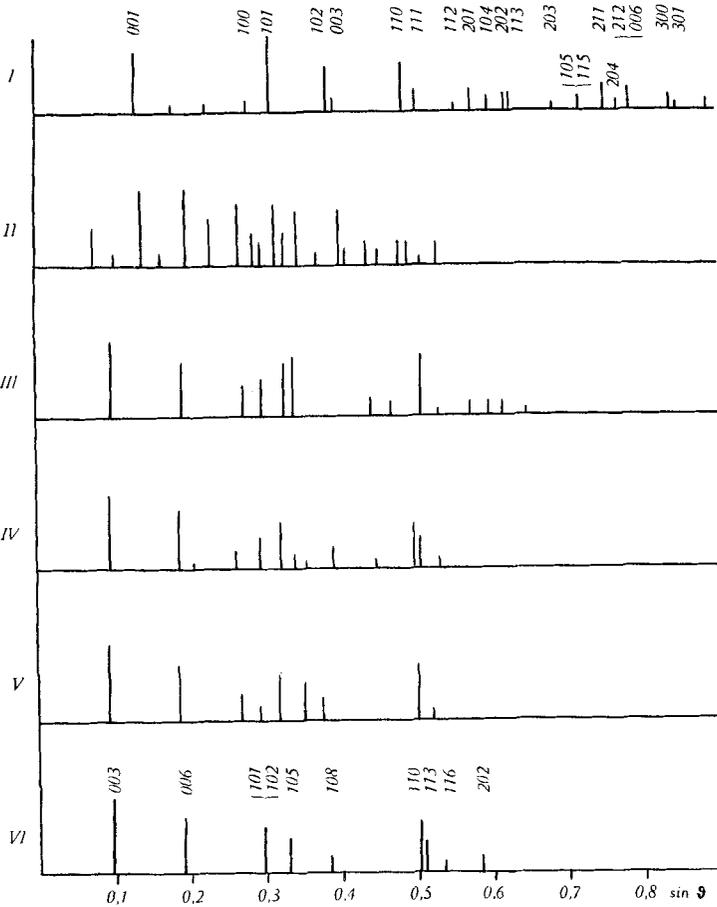


Fig. 1.
Basische Nickelbromide I—VI.

Aus der über dem Bodenkörper stehenden Lösung, die etwas überschüssiges Hydroxyd enthält, scheidet sich nach dem mikroskopischen Befund langsam das in sehr feinen Fasern krystallisierende basische Bromid II ab. Nach den Versuchen bei Zimmertemperatur und bei 100° ist anzunehmen, dass sich dieses bei hochkonzentrierten Lösungen in reiner Form bildet.

c) Die Alterung bei 100°.

Bei 100° sind die Veränderungen weiter beschleunigt, doch dauert es auch bei dieser Temperatur mehrere Stunden bis Tage bis zur Erreichung eines stationären Zustandes.

Die Grenze zwischen der Bildung von Hydroxyd und basischem Salz liegt bei ungefähr der gleichen Konzentration wie bei 50°. Es ist sehr charakteristisch, dass innerhalb eines ziemlich ausgedehnten Konzentrationsbereiches Hydroxyd und basisches Salz auch bei tagelangem Erhitzen nebeneinander bestehen bleiben.

Die basischen Bromide IV und V bilden sich nicht mehr. Unter 1-m. Lösung findet einfach eine Ordnung des basischen Bromides VIA zur Form VI statt. Sie ist noch hochdispers, voluminös und gallertig.

Bei mittlerer Konzentration der Lösung (1,5-m.) wandelt sich der gelförmige Niederschlag sehr langsam (im Laufe von 3—5 Tagen) in ein sehr fein nadeliges Produkt um, die feinen Nadeln sind z. T. zu charakteristischen, dichten, kugelförmigen Aggregaten verknäuel. Trotz des krystallinen Aussehens gibt diese Verbindung, das basische Bromid III, ein Röntgendiagramm mit nicht ganz scharfen und verhältnismässig wenigen Linien (vgl. Fig. 1, III).

Die überschüssiges Hydroxyd enthaltenden konzentrierten Bromidlösungen sind wesentlich haltbarer als die entsprechenden Chloridlösungen. Erst nach mehrstündigem Erhitzen scheidet sich basisches Bromid II in Form sehr langer dünner z. T. zu dicken Krusten verfilzten Fasern aus. Die Ausscheidung ist erst nach mehrtägigem Erhitzen beendet.

d) Die Alterung bei 200°.

Ähnlich wie beim Chlorid wurden auch Fällungen von basischem Bromid VIA unter der Mutterlauge im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Es wurden zwei Versuche ausgeführt, im einen Fall war die Konzentration der Nickelionen 0,5-m., im andern 2,5-m. In beiden Versuchen entstand eine sehr feinpulverige gelblichgrüne Verbindung, die ein Röntgendiagramm mit scharfen charakteristischen Linien ergab (Fig. 1, I). Sie wurde als basisches Bromid I bezeichnet und ist identisch mit der von *Ferrari* und *Curti* und von uns in den oben erwähnten Mitteilungen besprochenen Verbindung. Es ist bemerkenswert, dass sich das basische Bromid I bei 200° auch noch bei einer Konzentration bildet, bei der bei 100° vorwiegend Hydroxyd entsteht.

e) Allgemeine Folgerungen.

Ähnlich wie beim Chlorid sind die Ergebnisse über die Bildungsbedingungen der basischen Nickelbromide im beigefügten Diagramm graphisch zusammengestellt (Fig. 2).

Daraus ergibt sich, dass die Bildungsgrenzen zwischen Hydroxyd und basischem Salz ungefähr bei den gleichen Konzentrationen liegen, wie beim Chlorid. Bemerkenswert ist vor allem wieder, dass sich diese Grenze mit steigender Temperatur nicht gleichmässig nach höhern Konzentrationen verschiebt, und dass unter Umständen innerhalb eines recht beträchtlichen Konzentrationsintervalls Hydroxyd und basisches Salz unbegrenzt lange nebeneinander haltbar sind. Dies lässt vermuten, dass auch beim Bromid die Gleichgewichtskonzentration möglicherweise beträchtlich tiefer liegt als die beobachteten Bildungsgrenzen.

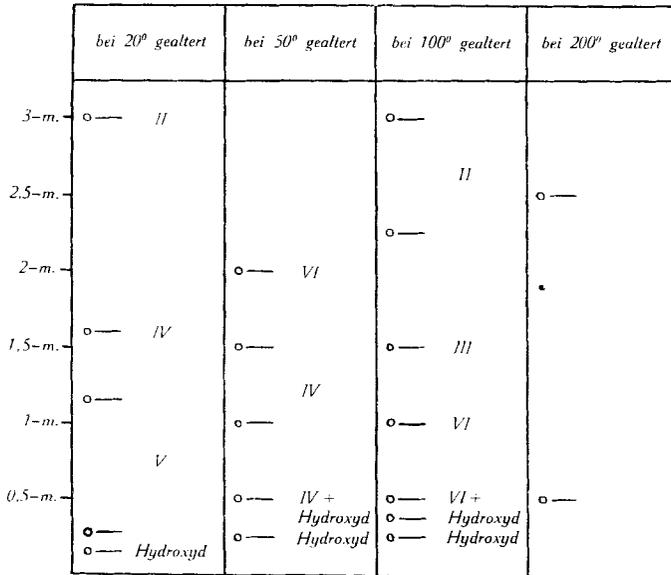


Fig. 2.

Bildungsgebiete der basischen Nickelbromide.

Bemerkenswert ist ferner, dass sich bei tieferer Temperatur das zuerst ausfallende aktive Bromid VIa zu den offenbar etwas stabileren IV oder V umlagert und nicht einfach durch Teilchenvergrößerung und Gitterausheilung stabilisiert wird, obschon, wie aus den Versuchen bei 100° und aus der später mitzuteilenden Zusammensetzung folgt, VI stabiler sein dürfte als IV oder V.

Die Verhältnisse, wie sie in Fig. 2 zusammengefasst sind, werden bedingt durch die Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen basischen Bromide und nicht durch die Lage des Gleichgewichts. Die Verbindungen IV und V bilden sich bei tiefer Temperatur und niedrigen Konzentrationen am raschesten, während bei erhöhter Temperatur die Bildungsgeschwindigkeit von VI und III grösser ist. I schliesslich bildet sich erst in der Hitze

rasch genug, um präparativ hergestellt werden zu können. Ähnlich wie das entsprechende Chlorid ist es aber möglicherweise bis zu den kleinsten Konzentrationen die stabile Verbindung.

III. Zusammensetzung und Konstitution.

a) Bei der Isolierung der basischen Bromide begegneten wir ähnlichen Schwierigkeiten wie bei den basischen Chloriden. Es mussten deshalb ähnliche Vorsichtsmaßnahmen angewendet werden.

Die Analyse erfolgte wiederum gravimetrisch nach einer Halbmikromethode. Vor allem bei den hochdispersen Präparaten haftet den Resultaten eine gewisse Unsicherheit an. Bei den frischgefällten Niederschlägen wurde die Zusammensetzung wiederum aus der Konzentration der Anfangs- und Endlösungen und aus dem Mischungsverhältnis ermittelt.

Über die Zusammensetzung und Konstitution von basischem Bromid I ist schon früher berichtet worden, es braucht deshalb hier nicht nochmals darauf eingegangen zu werden.

b) Das basische Bromid II.

Das basische Bromid II trat hauptsächlich in langen, feinen z. T. zu kugeligen Gebilden aggregierten Nadeln auf; es ist gelblich-grün gefärbt. Obschon es sich nur in konzentrierter Lösung und nur bei erhöhter Temperatur bildet, ist es gegen Wasser resistenzfähig. Beim Auswaschen gibt es etwas Bromid ab, aber weniger als das isomorphe basische Chlorid III. In verdünnter Salzsäure löst es sich nur langsam auf.

In der Tabelle 1 sind die Analysenresultate von drei verschiedenen Präparaten zusammengestellt. Bei Präparat K handelt es sich wiederum um ein in anderm Zusammenhange beim Angriff von Nickel in verdünnten Bromwasserstoffdämpfen erhaltenes Korrosionsprodukt.

Tabelle 1.

Nr. des Präp.	Analyse		Auf 1 NiBr ₂		Darstellungsweise
	Ni· %	Br' %	Ni(OH) ₂	H ₂ O	
109	38,50	31,16	2,37	4,17	3,2-m. 100°, mehrmals mit Wasser gewaschen
110	36,76	33,16	2,03	4,23	2,25-m. 100°
K. 2	33,03	30,21	2,01	—	Angriff von Ni in HBr-Dampf

Gleich wie beim isomorphen basischen Chlorid ist das Verhältnis Salz zu Hydroxyd 1 : 2, der zu hohe Hydroxydgehalt bei Präparat 109 ist wohl eine Folge des fortgesetzten Auswaschens. Der Wassergehalt der aus Lösung gewonnenen Präparate betrug rund 4, derjenige des Korrosionsproduktes war beträchtlich höher, doch dürfte hier ein Teil des Wassers nur adsorptiv gebunden sein, da das Präparat in feuchter Atmosphäre entstanden und ohne Trocknung analysiert

wurde. Als wahrscheinlichste Formel ergibt sich demnach 1 NiBr_2 , 2 Ni(OH)_2 , $4 \text{ H}_2\text{O}$.

Hinsichtlich der Konstitution gilt das beim isomorphen basischen Chlorid III Gesagte; das Röntgendiagramm lässt auf eine komplizierte Struktur schliessen. Aus dem chemischen Verhalten — vor allem der Tatsache, dass es sich nicht kongruent löst und nur äusserst langsam durch Wasser zersetzt wird, sich auch in Salzsäure nur langsam löst — geht hervor, dass eine Krystall- oder Festkörperverbindung vorliegt, und nicht etwa ein Komplexionengitter.

c) Das basische Bromid III.

Das basische Bromid III ist hellgrün und krystallisiert in sehr kleinen, meistens zu Kugeln aggregierten Nadeln. Es löst sich in verdünnter Salzsäure nur langsam. Dabei bilden sich intermediär geringe Mengen von schwarzem Nickeloxyd, ein Zeichen, dass die Präparate etwas höherwertiges Nickel enthalten.

Die Analysendaten für zwei verschiedene Präparate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Sie führen zu einer mittleren Zusammensetzung 1 NiCl_2 , 7 Ni(OH)_2 , $8 \text{ H}_2\text{O}$. Das Wasser ist möglicherweise zum Teil nur adsorptiv gebunden.

Tabelle 2.

Nr. des Präp.	Analyse		Auf 1 NiBr_2 kommen		Darstellungsweise
	Ni· %	Br' %	Ni(OH)_2	H_2O	
116b	47,00	15,65	7,18	7,63	1,5-m. Lsg., 120 Std. bei 100°
116b	45,60	15,85	6,85	8,67	1,5-m. Lsg., 18 Tage bei 100°

Das Röntgendiagramm dieser Verbindung liess sich mit Hilfe der *Hull'schen* Kurven nicht indizieren. Die beiden innersten Ringe lassen sich aber als Reflex I. und II. Ordnung ein und derselben Ebene deuten, und führen zu einem Ebenenabstand von $8,0 \text{ \AA}$. Ebenso finden sich Linien, die den sogen. „Hydroxydringen“¹⁾ entsprechen, aus ihrem Ablenkungswinkel berechnet sich ein zugehöriger Atomabstand von $3,05 \text{ \AA}$.

Diese Daten sprechen dafür, dass das basische Bromid III nach dem Prinzip der „Doppelschichtengitter“ gebaut ist, mit einem Schichtenabstand von 8 \AA und einem Abstand der Nickelionen in den Hydroxydschichten von $3,05 \text{ \AA}$. Weitere Einzelheiten über den Bau dieser Verbindung lassen sich aber noch nicht angeben.

d) Das basische Bromid IV.

Das basische Bromid IV bildet einen hellgrünen, sehr hochdispersen und voluminösen Bodenkörper. Es löst sich in verdünnter

¹⁾ Vgl. *Helv.* **16**, 427 (1933); **18**, 28 (1935).

Salzsäure rascher als Bromid III, die Lösungsgeschwindigkeit ist deutlich grösser bei den bei tiefern Temperaturen gewonnenen Präparaten, die auch nach dem Röntgendiagramm zu schliessen weniger vollkommen geordnet sind. Die Präparate enthielten stets auch ein wenig höherwertiges Nickel.

Die Analysendaten für drei verschiedene Präparate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Sie führen zu einer mittleren Zusammensetzung 1 NiBr_2 , 5 Ni(OH) , $8 \text{ H}_2\text{O}$. Auch hier ist möglicherweise ein Teil des Wassers nur adsorptiv gebunden.

Tabelle 3.

Nr. des Präp.	Analyse		Auf 1 NiBr_2 kommen		Darstellungsweise
	Ni· %	Br' %	Ni(OH)_2	H_2O	
135	42,28	18,9	5,12	8,59	1,8-m., 10 Mte. bei 20°
138	42,74	19,58	4,97	7,74	1-m., 50 Tage bei 50°
139	42,74	18,93	5,18	8,23	1,5-m., 50 Tage bei 50°

Das Röntgendiagramm liess sich ebenfalls nicht vollständig indizieren, doch zeigt es wiederum Linien, die als 001, 002 und als „Hydroxydringe“ gedeutet werden können. Es liegt also wahrscheinlich wiederum ein „Doppelschichtengitter“ vor. Aus den Ablenkungswinkeln der entsprechenden Reflexe ergibt sich ein Schichtenabstand von ungefähr 8,3 Å und ein Abstand der Nickelionen in den Hauptschichten von 3,06 Å.

Die Verbindung ist, wie schon erwähnt, isomorph mit dem basischen Chlorid IV, doch ist der Schichtenabstand beim Bromid deutlich grösser, was in Übereinstimmung steht mit dem grösseren Radius des Bromions. Die Röntgendiagramme des Bromids zeigen stets weniger scharfe Linien mit stärkerem Abfall der Intensität bei den Reflexen höherer Ordnung, das Bromid ist also weniger vollkommen geordnet.

e) Das basische Bromid V.

Das basische Bromid V gleicht in Farbe, äusserer Form und chemischem Verhalten ganz dem Bromid IV. Die Analyse eines durch 10-monatiges Altern bei 20° erhaltenen Präparates ergab das folgende Resultat: $\text{Ni} \cdot = 42,98 \%$, $\text{Br}' = 20,38 \%$. Das Verhältnis von Bromid zu Hydroxyd 1:4,68. Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel 1 NiBr_2 , 5 Ni(OH)_2 , $7 \text{ H}_2\text{O}$, weicht also nur unwesentlich von derjenigen von basischem Bromid IV ab.

Das Röntgendiagramm dieser Verbindung zeigt bei auffallender Ähnlichkeit mit demjenigen von IV doch charakteristische Unterschiede (vgl. Fig. 1, V). Aus dem Vorhandensein von Basisreflexen und „Hydroxydringen“ ist auf ein „Doppelschichtengitter“ zu schliessen. Für den Abstand der Schichten erhält man 8,3 Å, für

den Abstand der Nickelionen in den Hydroxydschichten 3,07 Å, also praktisch genau gleich wie beim Bromid IV.

Da Bromid IV und V fast gleiche Zusammensetzung haben, handelt es sich demnach um zwei polymorphe Formen, die sich bei gleichem Bauprinzip dadurch voneinander unterscheiden, dass die Atome in den Zwischenschichten verschiedene Anordnung besitzen, möglicherweise auch die Hauptschichten nicht gleich zueinander angeordnet sind. Es sind auch bei andern basischen Salzen bei gleicher Zusammensetzung Unterschiede im Bau angetroffen worden, so vor allem bei den basischen Sulfaten und Nitraten des Kobalts¹⁾. In diesen Fällen liessen sich aber nicht verschiedene Typen scharf voneinander trennen, und so wurde die Erscheinung als „Variation des Feinbaus“ bezeichnet. Es ist möglich, dass zwischen Polymorphie und dieser letztern Erscheinung kein prinzipieller Unterschied besteht.

f) Das basische Bromid VI.

Diese Verbindung zeigt, wie schon erwähnt, grössere Variationen im Ordnungsgrad der Teilchen, und es wurden die beiden Extremfälle als VIa und VI voneinander unterschieden (vgl. Fig. 1 der vorangehenden Mitteilung). Zwischen beiden gibt es natürlich alle möglichen Zwischenstufen. Die Form VI gleicht in Farbe, Ausbildungsform und chemischer Reaktionsfähigkeit den Bromiden IV und V, VIa dagegen ist wesentlich reaktionsfähiger.

Die Zusammensetzung von VIa wurde aus der Konzentration der Anfangs- und Endlösungen und dem Mischungsverhältnis ermittelt; einige Resultate dieser Bestimmungen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

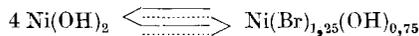
Mischungsverhältnis NiBr ₂ : NaOH	Konz. der Endlsg. an Ni-Ionen		Zusammensetzung des Niederschlags NiBr ₂ : Ni(OH) ₂
	ber. für Ni(OH) ₂	gefunden	
10 : 3	0,135	0,127	1 : 5,8
10 : 5	0,083	0,070	1 : 6,2
10 : 6	0,0625	0,048	1 : 6,5
10 : 7	0,044	0,0225	1 : 6,2
10 : 8	0,023	0,0125	1 : 7,3
10 : 9	0,013	0,000	1 : 9,0

Wie man sieht, ist bis zu einem Laugenzusatz von etwa 70% die Zusammensetzung annähernd NiBr₂, 6 Ni(OH)₂, bei weiterem Zufügen von Alkali wird basisches Salz zu Hydroxyd umgesetzt und der Bodenkörper wird bromidärmer.

¹⁾ Helv. 18, 40 (1935); 19, 1243 (1936).

Die Analyse eines Präparates von basischem Bromid VI, das durch 50-tägiges Erwärmen auf 50° erhalten wurde, ergab folgende Zusammensetzung: Ni = 44,93%, Br' = 14,74% entsprechend einer Formel NiBr₂, 7,2 Ni(OH)₂. Das Präparat zeigte einen verhältnismässig grossen Wassergehalt, der aber wohl z. T. auf Adsorption zurückzuführen war. Der Hydroxydgehalt scheint etwas grösser zu sein als bei den frischgefällten Formen. Es ist bemerkenswert, dass er grösser ist als beim Bromid IV, das bei gleicher Temperatur in verdünnterer Lösung erhalten wurde, während erwartet werden sollte, dass der Hydroxydgehalt bei kleinerer Konzentration geringer wäre. Es spricht dies dafür, dass, wie schon erwähnt, Bromid IV auch in den Lösungen, in denen es sich bildet, unbeständiger ist als Bromid VI. Der Hydroxydgehalt ist bei dem gealterten Präparat gleich wie bei Bromid III, auch hier scheint Polymorphie vorzuliegen.

Aus dem Röntgendiagramm ist ohne weiteres zu ersehen, dass Bromid VI isomorph ist mit dem Chlorid V, also auch die Struktur des grünen basischen Kobaltbromids besitzt. Bei hexagonaler Indizierung des Röntgendiagramms erhält man für die Dimension der Elementarzelle: c = 24,2 Å, a = 3,05 Å, also fast genau gleich wie beim Chlorid; der Abstand der Hauptschichten beträgt demnach 8,1 Å. Unter Zugrundelegung der oben angegebenen Zusammensetzung ergibt sich bei Benutzung der früher eingeführten Schreibweise die mögliche Formel



Dabei sei aber betont, dass wahrscheinlich das Verhältnis Bromid: Hydroxyd nicht ganz konstant ist. Bezeichnend ist aber, dass dieses Verhältnis gleich wie beim Chlorid grösser ist als bei den isomorphen Kobalthalogeniden und in den Zwischenschichten nicht gleich viel Brom- und Hydroxylionen sind wie bei diesen.

Ähnlich wie beim isomorphen Chlorid war es auch beim Bromid VI nicht möglich, Präparate mit gröber krystallinen Teilchen und einigermassen wohlgeordnetem Gitter zu erhalten. Andererseits liegt in der Form VIa wiederum ein Produkt mit ausgesprochen laminardisperser Ausbildung vor, genau gleich wie beim Chlorid Va.

IV. Zusammenfassung.

1. Beim Versetzen von Nickelbromidlösung mit Lauge fällt bis zu kleinsten Konzentrationen ein äusserst laminardisperses, sehr unvollkommen gebautes basisches Bromid aus. Konzentrierte Nickelbromidlösungen vermögen beträchtliche Mengen Hydroxyd aufzunehmen, wahrscheinlich weil diese Lösungen Aquosäureionen enthalten. Aus diesen Lösungen scheidet sich sehr langsam ein weiteres basisches Bromid aus.

2. Beim Altern von frischgefälltem basischem Bromid findet nur unter speziellen Bedingungen eine einfache Kornvergrößerung und Gitterausheilung statt, viel häufiger bildet sich eine neue Verbindung. Im ganzen wurden auf diese Weise in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Lösung sechs verschiedene basische Bromide erhalten (I—VI); jedes besitzt ein ganz bestimmtes Bildungsgebiet. Die Gleichgewichtsverhältnisse liessen sich nicht aufklären, doch lässt sich indirekt schliessen, dass die meisten dieser Verbindungen bei allen Bedingungen von Temperatur und Konzentration nur metastabil sind.

3. Die Ermittlung der Zusammensetzung bot wegen der hohen Dispersität und der teilweisen Zersetzlichkeit der basischen Bromide grössere Schwierigkeiten; bei einigen schwankt der Hydroxyd- wie auch der Wassergehalt innerhalb bestimmter Grenzen. Für die verschiedenen basischen Bromide ergaben sich die folgenden Bruttoformeln, dabei ist der Wassergehalt z. T. recht unsicher.

- I 1 NiBr₂, 3 Ni(OH)₂, (1 NiBr₂, 2,85—3,28 Ni(OH)₂)
- II 1 NiBr₂, 2 Ni(OH)₂, 4 H₂O
- III 1 NiBr₂, 7 Ni(OH)₂, (8 H₂O)
- IV 1 NiBr₂, 5 Ni(OH)₂, (8 H₂O)
- V 1 NiBr₂, 5 Ni(OH)₂, (7 H₂O)
- VI 1 NiBr₂, 7 Ni(OH)₂, (x H₂O) (Schwankungen von Ni(OH)₂ zwischen 6—7)

4. Alle basischen Bromide scheinen zu den Krystall- oder Festkörperverbindungen zu gehören, bei keinem ist das Gitter aus komplexen Ionen aufgebaut, wie sie in den konzentrierten Lösungen anzunehmen sind. Bei zwei Verbindungen konnte die Struktur ganz aufgeklärt werden, die eine (I) krystallisiert im C-6-Typ, besitzt also ein „Einfachschiebengitter“, die andere VI besitzt ein „Doppelschiebengitter“ mit rhomboedrisch angeordneten Hydroxydschichten und ungeordneten Zwischenschichten von basischem Bromid. Drei weitere basische Bromide besitzen sehr wahrscheinlich auch einen Bau von der Art der Doppelschiebengitter.

Anmerkung: Die beiden vorliegenden Arbeiten wurden im Wesentlichen schon vor 2½ Jahren beendet. Eine Reihe von Präparaten wurde unter ihrer Mutterlauge weiter altern gelassen. Bei der Untersuchung dieser Präparate, sowie bei einigen weiteren ergänzenden Versuchen, wurden wir von Hrn. cand. phil. H. Bucher unterstützt, wofür wir ihm unsern besten Dank aussprechen.

Bern, Chemisches Institut der Universität.