

ausgefallene Niederschlag in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Das Verseifungsprodukt betrug 12,6 mg und krystallisierte in Nadeln, die einen rohen Schmelzpunkt von 197—199° zeigten.

Abbau mit Chromsäure. 12,6 mg Verseifungsprodukt wurden in 0,2 cm³ Eisessig gelöst und mit 0,56 cm³ 2-proz. Chromsäurelösung versetzt. Nach 17 Stunden wurde, wie beim ersten Nebenprodukt beschrieben, aufgearbeitet. Es wurden 7,5 mg Neutralprodukt in Form feiner Nadeln erhalten, die in Äther schwer löslich waren. Der rohe Schmelzpunkt betrug 234—235° nach starkem Sintern ab 230°. Nach Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser schmolz das Neutralprodukt bei 231—233°. Zur Analyse wurde 1½ Stunden bei 0,01 mm und 110° getrocknet.

4,673 mg Subst. gaben 13,560 mg CO₂ und 4,000 mg H₂O

C₁₉H₂₈O₂ (288,41) Ber. C 79,12 H 9,78%

C₂₀H₃₀O₂ (302,44) Ber. „ 79,42 „ 10,00%

Gef. „ 79,19 „ 9,58%

Ferner wurden noch etwa 3 mg einer Säure erhalten, die einen rohen Schmelzpunkt von 237—243° aufwies und nicht weiter untersucht wurde.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel.

20. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle IX

von W. Feitknecht.

Über basische Nickelnitrate

experimentell bearbeitet von A. Collet.

(29. XII. 39.)

I. Einleitung.

Basische Nickelnitrate sind verschiedentlich beobachtet worden. *Habermann*¹⁾ gibt für die von ihm durch unvollständige Fällung einer Nitratlösung erhaltene Verbindung die Zusammensetzung Ni(NO₃)₂, 3 Ni(OH)₂ an; wie weit es sich dabei um ein reines Produkt handelte, muss dahingestellt bleiben.

Neuerdings haben *Ipatiew* und *Muromtzev*²⁾ beim Versuch, Nickelnitratlösungen mit Wasserstoff unter Druck und bei hohen Temperaturen (200—250°) zu reduzieren, drei verschiedene krystallisierte Produkte erhalten. Aus ihren Angaben über den Wassergehalt

¹⁾ *Habermann* M. 5, 432 (1884).

²⁾ B. 63, 160 (1930).

dieser Verbindungen ist zu schliessen, dass sie sich nicht vom Nickelhydroxyd ableiten, also anderer Natur sind als die von uns untersuchten basischen Salze.

Wir haben die Bildung der basischen Nitrate im ganzen Konzentrationsgebiet bis zu gesättigten Lösungen und in einem Temperaturintervall von Zimmertemperatur bis 100° verfolgt. Die Versuchsmethodik war die gleiche wie bei den beiden vorangehenden Mitteilungen¹⁾. Wir konnten fünf verschiedene basische Nitrate feststellen. Trotz grosser räumlicher Verschiedenheit des Anions ist das eine isomorph mit einem der basischen Halogenide. Zwei weitere sind unter sich strukturell sehr ähnlich und zeigen zudem grosse Strukturähnlichkeit mit dem rosafarbigem basischen Kobaltnitrat. Die basischen Nitrate wurden wiederum von I—V nummeriert, wobei die chemische Zusammensetzung soweit als möglich als systematische Grundlage diente.

Das basische Nitrat III zeigt Besonderheiten in der Ausbildung seiner Teilchen, die in engem Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung und deren Veränderung stehen. Es wurde deshalb der Untersuchung dieser Verbindung ein etwas breiterer Raum gewidmet. Dabei können wiederum zwei extreme Formen IIIa und III abgegrenzt werden, die sich durch den Grad der Ordnung unterscheiden; zwischen beiden gibt es alle Übergangsstufen.

II. Herstellung der basischen Nickelnitrate.

a) Die Fällung von Nickelnitratlösung.

Beim Versetzen verdünnter Nickelnitratlösung mit Natronlauge scheidet sich wiederum zuerst basisches Salz aus und erst nach vollständiger Ausfällung der Nickelionen wandelt sich dieses in Hydroxyd um. Der Niederschlag ist eher etwas salzärmer als bei den Halogeniden, auf 1 Nitrat kommen ungefähr 7—8 Molekeln Hydroxyd (vgl. Tab. 4). Dieses basische Nitrat gibt ein Röntgendiagramm, das demjenigen der Fällungen aus Chlorid und Bromidlösung ganz ähnlich sieht (vgl. Fig. 1a), es handelt sich um das basische Nitrat V.

Aus Lösungen mittlerer Konzentration, d. h. von ungefähr 0,75-m. an, scheidet sich ein anderes basisches Nitrat, IIIa, aus. Sein Röntgendiagramm sieht zwar dem von V äusserlich auch recht ähnlich (vgl. Fig. 1b). Die Lage der beiden innersten Reflexe, ferner Lage und Schwärzungsverteilung beim dritten Ring lassen erkennen, dass es eine andere Konstitution besitzen muss. Es erweist sich auch als wesentlich nitratreicher (vgl. Tab. 2).

In sehr konzentrierter Lösung löst sich der zuerst entstehende Niederschlag z. T. wieder auf, doch wesentlich weniger leicht

¹⁾ Helv. 22, 1428 (1939).

als beim Chlorid oder Bromid. Es gelingt aber, instabile Lösungen, die mehr Hydroxyd enthalten, herzustellen, wenn man schwachgeglühtes Magnesiumoxyd bei ungefähr 50° in konz. Nickelnitratlösung löst. Aus diesen Lösungen scheidet sich bei 50° nach wenig Stunden ein Niederschlag in Form kleiner sechseckiger Tafeln aus. Diese Verbindung gibt ein sehr linienreiches Röntgendiagramm (Fig. 2 a), sie wurde als basisches Nitrat I bezeichnet.

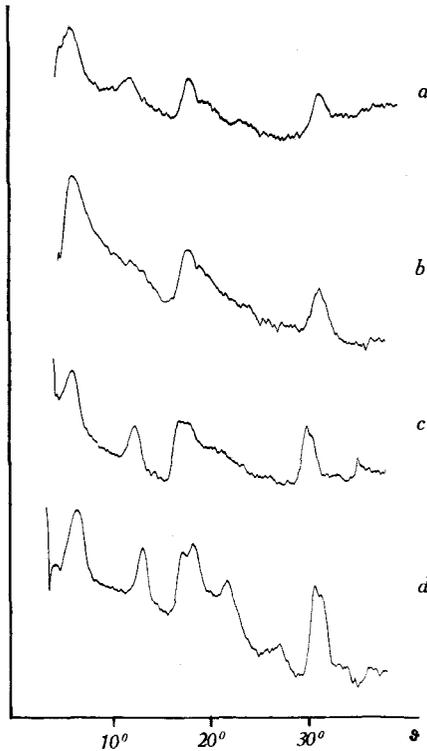


Fig. 1.

a) Basisches Nickelnitrat. V; b) Basisches Nickelnitrat III a; c) Basisches Nickelnitrat Übergangsform III a—III; d) Basisches Nickelnitrat III.

b) Die Alterung bei Zimmertemperatur.

Beim Altern bleiben die Niederschläge in verdünnterer Lösung, d. h. bis etwas über 0,25-m. locker und voluminös, von 0,5-m. an werden sie feinpulvrig und dicht. Unter dem Mikroskop zeigen sie nach 14 Monaten noch keine mikroskopisch auflösbaren oder doppelbrechenden Teilchen. Bei noch längerem Lagern unter der Mutterlauge findet bei 1,5-m. und noch konz. Lösung eine weitere Veränderung statt, es entstehen grosse, knollige Gebilde, die aus dicht verfilzten kleinen Nadeln bestehen.

Aus der röntgenographischen Untersuchung der Niederschläge und der Analyse der Mutterlauge ergibt sich, dass nach 16-monatlicher Alterung die Grenzkonzentration zwischen basischem Salz und Hydroxyd bei wesentlich kleineren Konzentrationen liegt als bei den Halogeniden, bis zu 0,12-m. Lösung liegt reines, basisches Nitrat vor, bei grösserer Verdünnung tritt nebstdem noch Hydroxyd auf und der Bodenkörper besteht aus einem Gemisch der beiden Verbindungen bis zu einer Konzentration von ungefähr 1×10^{-2} -m. Die Tatsache, dass basisches Nickelnitrat bis zu soviel kleineren Konzentrationen haltbar ist als die Halogenide, ist umso bemerkenswerter, als bei den bis dahin untersuchten basischen Metallsalzen die Nitrate immer wesentlich unbeständiger waren.

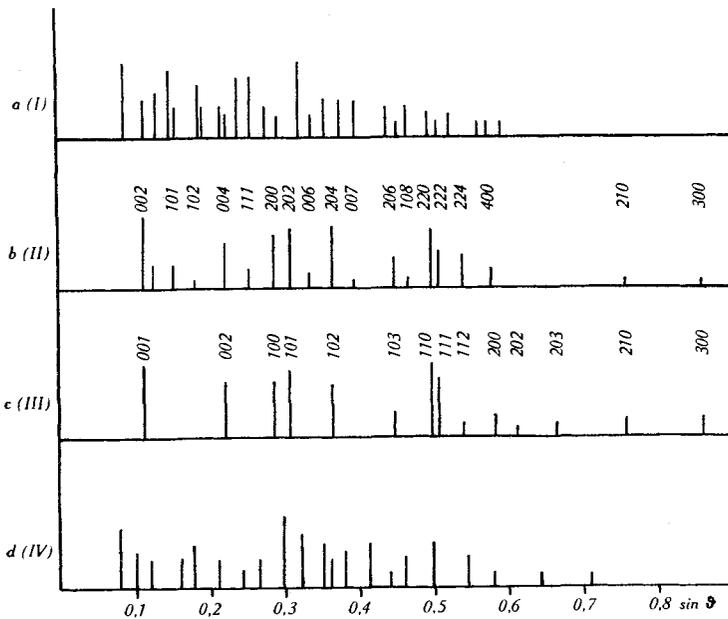


Fig. 2.
Basische Nickelnitrate I—IV.

Bei Konzentrationen zwischen ungefähr 0,12-m. und 0,5-m. bleibt beim Altern das basische Nitrat V bestehen. Es erleidet dabei selbst bei 5-jährigem Lagern unter der Mutterlauge kaum eine Vergrößerung und Gitterausheilung, die Röntgendiagramme dieser gealterten Präparate sind von denjenigen frischer Fällungen nicht zu unterscheiden (vgl. Fig. 1 a).

In den konz. Lösungen bleibt während längerer Zeit IIIa ebenfalls praktisch unverändert bestehen, und zwar in 1,2-m. Lösung auch während 5 Jahren. Unter 1,5-m. Lösung setzt nach länger als einem Jahr eine Umwandlung ein, und nach 5 Jahren hat sich ein neues

basisches Nitrat gebildet. Dieses krystallisiert, wie oben schon erwähnt, in kleinen zu grossen Klumpen verknäuelten Nadelchen und gibt ein verhältnismässig linienreiches Röntgendiagramm (Fig. 2 d). Es wurde als basisches Nitrat IV bezeichnet.

c) Die Alterung bei 50°.

Bei 50° ist die Grenze der Resistenz von basischem Nitrat etwas nach höhern Konzentrationen verschoben. Auch hier bilden sich innerhalb eines beträchtlichen Konzentrationsintervalls Hydroxyd und basisches Nitrat V. Bei mittleren Konzentrationen, d. h. von ca. 0,5-m. an entstehen bei genügend langer Alterung Übergangsformen von IIIa zu III. Die sich bildende Form ist einzig bedingt durch die Konzentration der Lösung und unabhängig von Hydrolysenmittel. Sie hat nach wenig Tagen ihren Endzustand erreicht und ändert sich bei weiterm Erwärmen nicht mehr.

Das unter 0,5-m. Lösung gebildete basische Nitrat entspricht noch weitgehend der Form IIIa, d. h. es sind auf den Röntgendiagrammen neben den Basis- und den Prismenreflexen nur gerade die niedrigst indizierten Pyramidenreflexe vorhanden. Unter 1-m. Lösung bildet sich eine Form, die sich schon mehr III nähert, die Pyramidenreflexe sind intensiver und auch solche höherer Ordnung treten auf. Unter 1,5-m. Lösung bildet sich schon die ausgesprochene Form III (vgl. Fig. 1 c und d).

Die in konz. Lösung durch Hydrolyse entstehenden Krystalle von basischem Nitrat I wandeln sich nach etwa 1-tägigem Erwärmen auf 50° in disperses flockiges, basisches Nitrat III um. Bei weiterem Erwärmen bilden sich unter 3-m. Lösung in den Flocken von dispersem Material doppelbrechende Teilchen, z. T. ohne charakteristische Form, z. T. Aggregate von Nadeln. Das Röntgendiagramm zeigt neben den Linien von III eine Anzahl weiterer. Die eingehendere Untersuchung zeigte, dass diese nicht von einer neuen Verbindung herrühren, sondern dass sich eine neue dem basischen Nitrat III strukturell sehr ähnliche Verbindung, basisches Nitrat II, gebildet hatte.

d) Alterung bei 100°.

Auch bei 100° wird das Verhalten der basischen Nickelnitrate durch ihre ausgesprochene Reaktionsträgheit bestimmt. Nach 2-tägigem Erhitzen wird selbst unter 0,06-m. Lösung das basische Nitrat V nicht vollständig in Hydroxyd umgewandelt. Der Bodenkörper besteht bis zu einer Konzentration von 0,25-m. aus einem Gemisch von Hydroxyd und basischem Nitrat V. Unter 0,37-m. Lösung bleibt basisches Nitrat V mehr als zwei Tage praktisch unverändert, wandelt sich dann aber bei noch längerem Erhitzen in IIIa und Hydroxyd um. Das Konzentrationsintervall, in dem basisches Salz und Hydroxyd bestehen bleiben, ist also recht ausgedehnt und ungefähr gleich wie bei 50°.

Unter 0,5-m. Lösung wandelt sich das zuerst gebildete V rasch in IIIa und dieses weiter in III um. Im ganzen untersuchten Konzentrationsgebiet bis zu 3,2-m. wurde bei den benutzten Erhitzungszeiten stets nur III als Endprodukt erhalten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich unter hochkonz. Lösungen bei sehr langem Erhitzen auch bei 100° das basische Nitrat II bildet.

Der Verlauf des Überganges von IIIa zu III wurde unter einer 0,75-m. Lösung etwas genauer verfolgt. Die ersten Zeichen einer beginnenden Veränderung werden erst nach einer Erhitzungsdauer von etwa 30 Minuten sichtbar. Nach 1 Stunde liegt eine ausgesprochene Zwischenstufe zwischen III und IIIa vor, d. h. die Pyramidenreflexe niedriger Ordnung sind deutlich erkennbar, die Basisreflexe wesentlich schärfer (vgl. Fig. 1c). Auch die weitere Umwandlung schreitet nur sehr langsam fort, und der Endzustand, eine noch nicht ganz vollkommene Form III, ist erst nach 2-tägigem Erhitzen erreicht.

Vollkommenere Formen von basischem Nitrat III werden erst bei höhern Konzentrationen erhalten, aber auch bei diesen zeigen die Röntgendiagramme verbreiterte und abgeschwächte Pyramidenreflexe höherer Ordnung (vgl. Fig. 1d).

e) Allgemeine Folgerungen.

Die beobachteten stationären Zustände sind ähnlich wie bei den Halogeniden im Diagramm (Fig. 3) zusammengestellt.

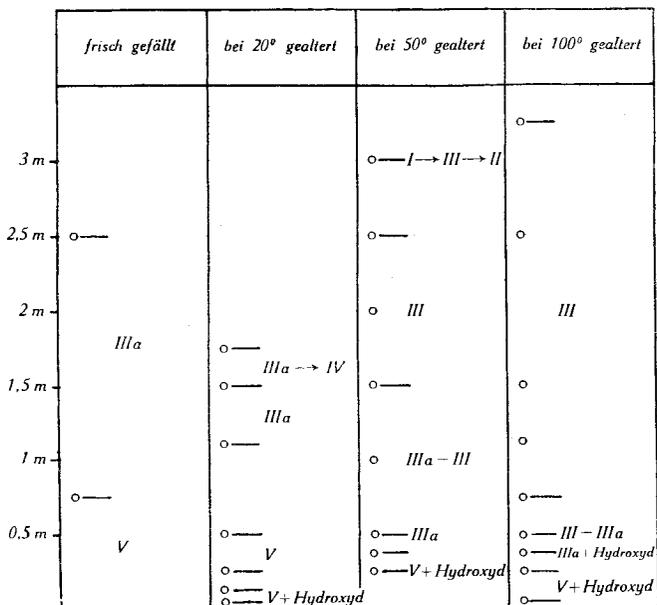


Fig. 3.

Bildungsgebiete der basischen Nickelnitrate.

Es ist auffallend, dass bei allen Temperaturen basisches Salz neben Hydroxyd bis zu sehr kleinen Konzentrationen bestehen bleibt

und sich beide über ein verhältnismässig weites Konzentrationsgebiet vorfinden. Es bedingt dies, dass auch in diesem Falle die Frage nach der Gleichgewichtskonzentration basisches Salz/Hydroxyd offen gelassen werden muss.

Das basische Nitrat V tritt nach Erreichung eines stationären Zustandes nur bei tieferer Temperatur und nur innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches rein auf. Dies und die auch bei 100° beobachtete sehr langsame Umwandlung sprechen dafür, dass V bei allen Konzentrationen nur metastabil ist.

Das basische Nitrat IV entsteht bei höhern Konzentrationen aus IIIa, ist also unter diesen Bedingungen sicherlich stabiler als das letztere. Ob es auch stabiler ist als die energieärmere Form III, muss dahingestellt bleiben.

Das basische Nitrat III scheint bei mittleren Konzentrationen die stabile Verbindung zu sein. Die Formen IIIa und die verschiedenen Übergangsformen dagegen entsprechen metastabilen Zuständen. Sie können aber unter sehr einfachen und leicht reproduzierbaren Bedingungen erhalten werden. So bleibt die Form IIIa bei Zimmertemperatur bei allen untersuchten Konzentrationen sehr lange bestehen. Mit steigender Temperatur nimmt das Konzentrationsintervall ihrer Haltbarkeit ab; bei 50° werden mit steigender Konzentration allmählich alle Zwischenstufen zwischen IIIa und III durchlaufen, und bei 100° geht schon bei verhältnismässig kleiner Konzentration IIIa langsam in III über.

Das basische Nitrat II scheint bei sehr hohen Konzentrationen die beständige Verbindung zu sein, wie aus den Versuchen bei 50° hervorgeht. Ob dies auch für 100° zutrifft, muss dahingestellt bleiben, aus den massgebenden Versuchen ist nur zu schliessen, dass es sich unter 2,5-m. Lösung nach 5-tägigem und unter 3,2-m. Lösung nach 1-tägigem Erhitzen noch nicht gebildet hatte.

Das basische Nitrat I schliesslich ist bei allen Konzentrationen unbeständig und wandelt sich verhältnismässig rasch in stabilere Verbindungen um.

III. Zusammensetzung und Konstitution.

Das Isolieren der basischen Nitate bot die gleichen Schwierigkeiten wie dasjenige der Halogenide; es wurde im allgemeinen gleich verfahren wie dort. Die Ermittlung des Nitratgehaltes erfolgte gravimetrisch als Nitronnitrat nach einer Halbmikromethode.

a) Das basische Nitrat I.

Diese Verbindung kann, wie schon erwähnt, nur unter besonders Vorsichtsmassregeln aus konz. Lösung erhalten werden. Sie bildet je nach der Konzentration der Lösung mehr oder weniger grosse, längliche sechseckige Tafeln. In Wasser löst sie sich zunächst

vollständig auf und aus dieser Lösung scheidet sich allmählich disperses höher basisches Salz aus. Die Verbindung löst sich auch unzersetzt in Alkohol, dagegen ist sie unlöslich in Aceton.

Zur Analyse gelangte ein Präparat, das in der folgenden Weise hergestellt und isoliert worden war: Gesättigte Nitratlösung wurde mit einer Aufschlämmung von Magnesiumoxyd in Wasser versetzt und 3 Stunden auf 50° erwärmt. Nach dieser Zeit hatte sich basisches Nitrat I als verhältnismässig fein krystalliner Niederschlag ausgeschieden. Er wurde scharf abgesaugt und 3mal mit Aceton ausgewaschen.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

$$\text{Ni} = 32,31\% \quad \text{NO}_3 = 31,81\%.$$

Aus diesen Zahlen und unter der Annahme, dass der Restbetrag auf einen Krystallwassergehalt zurückzuführen ist, erhält man die Zusammensetzung 1 Ni(NO₃)₂, 1,11 Ni(OH)₂, 5,5 H₂O. Dies kommt der einfachen stöchiometrischen Formel 1 Ni(NO₃)₂, 1 Ni(OH)₂, (6 H₂O) am nächsten. Die Abweichungen von dieser Formel dürften auf die Unbeständigkeit der Verbindung und die damit zusammenhängenden Schwierigkeiten der Reindarstellung zurückzuführen sein.

Die Verbindung gibt ein sehr linienreiches Röntgendiagramm (vgl. Fig. 2a), das sich nicht weiter auswerten liess. Das chemische Verhalten spricht aber dafür, dass sie eine von den übrigen basischen Nickelsalzen prinzipiell abweichende Konstitution besitzt. Die leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol deuten darauf hin, dass hier keine Festkörperverbindung vorliegt, dass die Krystalle vielmehr ein Komplexionengitter besitzen. Sie bildet sich möglicherweise durch Vereinigung der in den konz. Lösungen nach Meerwein¹⁾ vorhandenen Aquosäureionen mit Nickelionen. Es käme ihr dann die Konstitution [Ni(NO₃)₂(OH)₂][Ni(H₂O)₆] zu.

b) Das basische Nitrat II.

Vom basischen Nitrat II stand nur das oben erwähnte in 3-m. Lösung bei 50° erhaltene Präparat zur Analyse zur Verfügung. Die Analyse des nicht besonders sorgfältig getrockneten Präparates ergab folgende Werte:

$$\text{Ni} = 42,75\% \quad \text{NO}_3 = 23,95\%.$$

Unter Vernachlässigung eines eventuellen Wassergehaltes ergibt sich eine Zusammensetzung von 1 Ni(NO₃)₂, 2,77 Ni(OH)₂, daraus lässt sich als Idealformel für diese Verbindung ableiten 1 Ni(NO₃)₂, 3 Ni(OH)₂ entsprechend derjenigen des rosafarbigen basischen Kobaltnitrats.

Das Röntgendiagramm dieser Verbindung zeigt grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von basischem Nitrat III. Es ist zweckmässiger, die Struktur der beiden gemeinsam zu diskutieren.

¹⁾ A. 455, 227 (1927); vgl. auch vorangehende Mitteilung über basische Nickelchloride, Helv. 22, 1428 (1939).

c) Das basische Nitrat III.

Vom basischen Nitrat III wurde eine Reihe von Präparaten der Form IIIa, dann Übergangsformen von IIIa zu III und schliesslich ausgesprochene Formen III analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Präparate wurden unter einigermassen vergleichbaren Bedingungen über Calciumchlorid getrocknet, der Wassergehalt, berechnet aus der Differenz auf 100 % ist in Molen auf 1 Mol Nickelnitrat in der Tabelle mit aufgeführt. Einige der Präparate wurden nachträglich im Hochvakuum über Phosphor-pentoxyd bei 100° getrocknet, sie erlitten dabei keine Strukturänderung, wie röntgenographisch nachgewiesen wurde. Der noch verbleibende Wassergehalt ist in der letzten Spalte angegeben.

Tabelle 1.

Nr. des Präp.	Form	Darstellung	Analyse		Zusammensetzung auf 1 Nitrat kommen		über P ₂ O ₅ bei 100° getrocknet H ₂ O
			Ni%	NO ₃ %	Ni(OH) ₂	H ₂ O	
312c	IIIa	aus 0,75-m. Lsg. sofort isoliert	46,02	16,38	4,99	6,44	
314c	IIIa	aus 2,5-m. Lsg. sofort isoliert	45,20	16,56	4,77	7,07	
349c	IIIa	1,5-m. Lsg. 1 Jahr Raumtemp.	47,00	16,05	5,21	6,05	
341a	IIIa	0,5-m. Lsg. 6½ Monate 50°	47,62	11,94	7,43	9,74	4,64
342	IIIa-III	1-m. Lsg. 6½ Monate 50°	46,98	13,82	6,22	7,75	4,01
312b	III-IIIa	0,75-m. Lsg. 120 Stdn. 100°	49,45	17,11	5,11	3,81	2,13
313b	III	1,5-m. Lsg. 120 Stdn. 100°	48,68	20,77	3,98	2,55	1,29
314b	III	2,5-m. Lsg. 120 Std. 100°	48,95	21,20	3,79	2,50	—

Aus der Tabelle geht hervor, dass die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen basischen Nitrate IIIa alle ungefähr die gleiche Zusammensetzung haben und im Mittel der Formel $1 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2, 5 \text{ Ni}(\text{OH})_2, 6-7 \text{ H}_2\text{O}$ entsprechen. Bei höherer Temperatur gewonnene Formen IIIa sind aber hydroxydreicher. Das Altern bei erhöhter Temperatur bedingt demnach wenigstens bei kleineren Konzentrationen, bei denen IIIa erhalten bleibt, eine weitere Hydrolyse. In konz. Lösungen dagegen ist der Übergang von IIIa in III von einer Vermehrung des Nitratgehaltes begleitet.

Die bei erhöhter Temperatur gewonnenen Präparate lassen eine einfache Regelmässigkeit erkennen. Mit fortschreitendem Übergang

von IIIa nach III nimmt der Nitratgehalt des Präparates zu, zugleich sinkt aber der Wassergehalt. Das letztere gilt bei Trocknung über Calciumchlorid wie über Phosphorpentoxyd bei 100°. Während im ersten Fall ein Teil des Wassers u. U. nur adsorptiv, d. h. an der Oberfläche der Kryställchen gebunden ist, ist sicherlich das bei 100° noch verbleibende im Innern des Krystallgitters enthalten. Ähnlich wie das basische Nickelchlorid II, besitzt das basische Nitrat III einen weiten Homogenitätsbereich, der sich, wie aus den Daten der Tabelle zu berechnen ist, von rund 79 bis 89 Molprozent Nickelhydroxyd erstreckt. Zugleich aber ändert sich der Wassergehalt, und zwar hat es den Anschein, als ob ein Ersatz von Nitrat durch Hydroxyd eine Vermehrung des Wassergehaltes mitbedingt. Schliesslich ist die Erhöhung des Hydroxydgehaltes mit einer Verminderung des Ordnungsgrades verknüpft.

Die Struktur dieser Verbindung liess sich aus dem Röntgendiagramm in einfacher Weise ableiten. Das letztere lässt sich nämlich vollkommen hexagonal indizieren (vgl. Fig. 2c). Für die Gitterdimensionen erhält man im Mittel die Werte $a = 3,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 6,95 \pm 0,05 \text{ \AA}$. a ist fast gleich gross wie das a des Nickelhydroxyds, c ist rund $2,4 \text{ \AA}$ grösser. Ein Vergleich mit dem rosafarbigem basischen Kobaltnitrat ergibt, dass beide isomorph sind. Das letztere hat die Zusammensetzung $1 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{ Co}(\text{OH})_2$, und seine Struktur konnte wie folgt gedeutet werden: Es besitzt ein Gitter wie Kobalhydroxyd (C 6-Typ), doch ist ein Viertel der Hydroxylionen — und zwar statistisch verteilt — durch Nitrationen ersetzt. Eines der Sauerstoffatome der Nitrationen sitzt an der Stelle eines Sauerstoffatoms eines Hydroxylions, die beiden andern ragen in die Zwischenschicht hinaus. Der Raumbedarf dieser Sauerstoffatome entspricht der durch die Vergrösserung des Schichtenabstandes c geschaffenen Raumvermehrung.

Das basische Nickelnitrat hat eine im Prinzip gleiche Struktur, auch bei ihm ist ein Teil der Hydroxylionen durch Nitrationen ersetzt, und zwar wiederum statistisch verteilt. Die Zahl der ersetzten Hydroxylionen wechselt aber mit den Bildungsbedingungen und erreicht höchstens 21 % gegenüber 25 % beim basischen Kobaltnitrat. Eine Vollaussnutzung der durch Erhöhung des Schichtenabstandes geschaffenen Raumvermehrung würde aber wiederum bei einem Ersatz von $\frac{1}{4}$ aller Hydroxylionen eintreten. Demnach besitzen vor allem die höher basischen Formen von basischem Nitrat III ausgedehnte Leerstellen im Gitter.

Nun wurde festgestellt, dass basisches Nitrat III im Unterschied zum entsprechenden basischen Kobaltnitrat noch Wasser enthält, und zwar in zunehmender Menge mit abnehmendem Nitratgehalt. Es ist naheliegend, anzunehmen, dass dieses Wasser in den erwähnten

Leerstellen eingelagert ist. So wird also der zu niedrige Gehalt an Nitrat kompensiert durch Aufnahme von Wasser in die dadurch bedingten Hohlräume im Gitter.

Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass mit der Änderung der Zusammensetzung charakteristische Strukturänderungen parallel gehen. Am auffallendsten sind die Änderungen der Intensität und Breite der Pyramidenreflexe, die zu einer Abgrenzung der Formen IIIa und III führten. Nebstdem treten aber auch geringe Schwankungen der Gitterdimensionen auf, wie dies aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Tabelle 2.
Gitterdimensionen einiger Präparate.

Nr. des Präparates	über CaCl_2 getrocknet		über P_2O_5 getrocknet	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
312c	3,10	7,3		
314c	3,10	7,3		
349	3,09	7,3		
341a	3,09	7,3	3,10	7,05
342	3,09	7,15	3,10	6,95
312b	3,10	7,0	3,10	6,95
313b	3,11	6,95	3,10	6,95
314b	3,11	6,95	3,10	6,95

Infolge der stets vorhandenen mehr oder weniger grossen Linienverbreiterung haftet den Werten eine gewisse Ungenauigkeit an. So überschreiten die Unterschiede von *a* kaum die Fehlergrenzen. Dagegen zeigen die Werte von *c* deutliche Unterschiede. Bei den über Calciumchlorid getrockneten Präparaten ist *c* bei den Formen IIIa um 0,3—0,4 Å grösser als bei den Formen III, die Übergangsformen haben ein *c*, das zwischen den beiden Extremwerten liegt. Es ist auffallend, dass die nitratärmeren Präparate den grössern Schichtenabstand besitzen und nicht, wie man etwa erwarten würde, die nitratreicheren.

Es kann diese Erhöhung des Schichtenabstandes auf den grössern Wassergehalt der nitratärmeren Formen zurückgeführt werden. Tatsächlich kann, wie aus der letzten Spalte der Tabelle 3 hervorgeht, diese Vergrösserung des Schichtenabstandes durch intensives Trocknen bei 100° zum Teil oder ganz rückgängig gemacht werden.

Es wird also dabei nicht bloss adsorbiertes Wasser abgegeben, sondern auch ein Teil des in den Zwischenschichten des Krystallgitters eingelagerten. Man beobachtet demnach bei diesen basischen Nitraten beim Trocknen eine wenn auch nur beschränkte „eindimensionale innerkrystalline Entquellung“, wie sie seiner-

zeit beim rosafarbigen basischen Kobaltsulfat¹⁾ festgestellt wurde, und wie sie in sehr viel ausgesprochenerem Masse bei der Graphitsäure²⁾ und bei Tonen³⁾ zu beobachten ist.

Die Erscheinung, dass Basis- und Prismenreflexe verhältnismässig scharf, Pyramidenreflexe dagegen verbreitert sind, im Extremfall so stark, dass sie nicht mehr hervortreten, wurde bei Substanzen mit Schichtengitter recht häufig beobachtet. Sie wird heute meistens wie folgt gedeutet⁴⁾: dünne Schichtenpakete des betreffenden Gitters sind parallel gegeneinander verschoben zusammengelagert, und zwar mit einem Abstand, der dem normalen Schichtenabstand entspricht. Die Verbreiterung der Pyramidenreflexe nimmt zu mit abnehmender Dicke der Schichtenpakete, im Extremfall, beim Wegfallen der Pyramidenreflexe liegen Pakete von nur molekularen Dimensionen vor; in diesem Fall zeigen die Prismenreflexe eine allmähliche Intensitätsabnahme nach grösseren Wellenlängen.

Das basische Nickelnitrat III bietet nun deshalb grösseres Interesse, weil alle die Abstufungen leicht reproduzierbar erhalten werden können und weil die Dicke der Schichtenpakete in engem Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung zu stehen scheinen. Es ergeben sich dünne Schichtenpaketen bei kleinem Nitratgehalt, Vermehrung der Nitrationen im Gitter begünstigt dessen Vervollkommnung. Es sind möglicherweise hauptsächlich die Schichten zwischen den einzelnen Paketen, die eine Verarmung an Nitrationen aufweisen. Auch die nitratreichsten Präparate von III zeigen noch eine deutliche Verbreiterung und Abschwächung der Intensität der Pyramidenreflexe höherer Ordnung, es liegt also auch bei diesen noch eine solche Unterteilung der Kryställchen in einzelne Pakete vor. Andererseits ist aus der beträchtlichen Verbreiterung der Basisreflexe bei den bei gewöhnlicher Temperatur gewonnenen Präparaten von IIIa zu schliessen, dass bei diesen die Zahl der zu einem Teilchen zusammengelagerten Schichtenpakete verhältnismässig klein ist.

Wie aus der Figur 2b ersichtlich ist, unterscheidet sich das Röntgendiagramm des basischen Nitrats II dadurch von demjenigen von III, dass es neben Linien des letzteren noch eine Anzahl weiterer, wenn auch nur von geringerer Intensität, aufweist; sie treten nur bei kleineren Ablenkungswinkeln auf. Bei diesen neuen Reflexen kann es sich um Überstrukturlinien handeln. Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, dass, wenn a und c doppelt so gross angenommen werden wie bei III, fast alle diese Linien zwanglos

¹⁾ Helv. **18**, 40 (1935).

²⁾ U. Hofmann und A. Frenzel, Z. El. Ch. **37**, 613 (1931).

³⁾ U. Hofmann, K. Endell und W. Bilke, Z. El. Ch. **41**, 469 (1935).

⁴⁾ U. Hofmann und D. Wilm, Z. El. Ch. **42**, 504 (1936).

indiziert werden können (vgl. Fig. 2 b). Dies bestätigt die früher ausgesprochene Auffassung, dass es sich bei dem Präparat von II nicht um ein Gemisch von basischem Nitrat III und einem neuen basischen Salz handelt, dass II vielmehr eine einheitliche Verbindung ist.

Es folgt ferner daraus, dass II im Prinzip ähnlich gebaut ist wie III, nur sind die Nitrationen nicht statistisch verteilt, sondern irgendwie geordnet. Dies spricht auch dafür, dass die Verbindung wahrscheinlich ziemlich genau die einfach stöchiometrische Zusammensetzung $1 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{ Ni}(\text{OH})_2$ aufweist. Sie kann demnach auch als Endglied der Mischphase $1 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2, x \text{ Ni}(\text{OH})_2, y \text{ H}_2\text{O}$ aufgefasst werden, die als basisches Nitrat III bezeichnet wurde. Es ist bemerkenswert, dass das analoge einfach stöchiometrisch zusammengesetzte basische Kobaltnitrat keine Überstruktur besitzt.

Diese Auffassung über die Natur von basischem Nitrat II findet eine Stütze im Verhalten beim Auslaugen mit Wasser. Dabei wird langsam Nitrat abgegeben und die Überstrukturlinien verschwinden. II geht also in III über. Es kann demnach aus dem Gitter von II Nitrat austreten, ohne dass es zusammenbricht; das noch verbleibende Nitrat ist dann aber statistisch verteilt.

d) Das basische Nitrat IV.

Dieses basische Nitrat wurde bis jetzt nur in 1,5- und 2-m. Lösung bei jahrelangem Altern der ersten Hydrolysenprodukte erhalten. Es trat in sehr kleinen, stark verknäuelten Nadelchen auf und war nach dem Isolieren ein hellgrünes lockeres Pulver. Obschon es sich nur in ziemlich konz. Lösungen bildet, wird es von Wasser nicht zersetzt und gibt praktisch kein Nitrat ab.

Die Analyse eines Präparates, das über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, ergab das folgende Resultat:

$$\text{Ni} = 42,52\%, \quad \text{NO}_3 = 18,60\%$$

Dies führt zu einer Zusammensetzung $1 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2, 3,83 \text{ Ni}(\text{OH})_2, 7,17 \text{ H}_2\text{O}$. Die Idealformel lautet demnach $1 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{ Ni}(\text{OH})_2, 7 \text{ H}_2\text{O}$ und entspricht bis auf den Wassergehalt derjenigen von basischem Zinknitrat¹⁾.

Das Röntgendiagramm liess sich nicht indizieren. Der innerste *Debye-Scherrer*-Ring entspricht einem Gitterebenenabstand von 9,55 Å, und es finden sich weitere Ringe, die als zugehörige Reflexe höherer Ordnung gedeutet werden können. Beim basischen Zinknitrat wurde aus dem innersten Reflex und den zugehörigen Reflexen höherer Ordnung ein Ebenenabstand von 9,9 Å berechnet, und daraus auf das Vorliegen einer Doppelschichtenstruktur geschlossen²⁾. Beim grünen basischen Kobaltnitrat³⁾ wurde ein Schichtenabstand von 9,15 Å ge-

¹⁾ Helv. **13**, 22 (1930).

²⁾ Helv. **16**, 427 (1933).

³⁾ Helv. **20**, 177 (1937).

funden. Der oben angegebene Wert für das basische Nickelnitrat V liegt zwischen diesen beiden und lässt auf das Vorhandensein einer Doppelschichtengitter ähnlichen Struktur schliessen.

e) Das basische Nitrat V.

Vom basischen Nitrat V liegen nur Analysen von frisch gefällten Präparaten vor. Da aber beim Altern keine strukturellen Änderungen eintreten, ist anzunehmen, dass sich die Zusammensetzung auch nicht wesentlich ändert.

Die Zusammensetzung wurde, wie bei den Fällungen von Chlorid und Bromid, hauptsächlich aus der Zusammensetzung der Ausgangs- und Endlösungen und dem Mischungsverhältnis ermittelt. In der Tabelle 3 ist eine Reihe der so erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 3.

Mischungsverhältnis $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ pro $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Konz. der Endlösung an Ni-Ionen		Zusammensetzung des Niederschlags $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pro $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
	ber. für $\text{Ni}(\text{OH})_2$	gefunden	
10:4	0,214	0,195	7,4
10:5	0,1665	0,146	8,0
10:6	0,125	0,101	7,8
10:7	0,0882	0,0575	6,8
10:8	0,0555	0,026	7,5
10:9	0,0263	0,000	9,0

Nach dieser Zusammenstellung kommen auf 1 Nickelnitrat ungefähr 7—8 Molekeln Hydroxyd, also etwas mehr als bei den Halogeniden. In Übereinstimmung damit ergab die Analyse eines isolierten Präparates die Zusammensetzung $1 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2, 8 \text{ Ni}(\text{OH})_2$.

Wie schon erwähnt, zeigen die Röntgendiagramme auch von gealterten Präparaten stark verbreiterte Reflexe und einen starken Abfall der Intensität mit zunehmender Ordnung (Fig. 1a). Das Diagramm ist aber vollkommen identisch mit solchen von Übergangsformen von basischem Chlorid Va und V und basischem Bromid VIa und VI; es lässt sich auch vollständig hexagonal indizieren. Demnach ist das basische Nitrat V isomorph mit den erwähnten Nickelhalogeniden. Die Gitterdimensionen sind auch praktisch gleich, nämlich: $a = 3,05 \text{ \AA}$, $c = 23,7 \text{ \AA}$.

Daraus ergibt sich das folgende Bild über die Struktur des basischen Nitrats V. Schichten vom gleichen Bau wie beim Nickelhydroxyd, aber mit einem um $0,07 \text{ \AA}$ kleineren Abstand der Nickelionen sind rhomboedrisch gegeneinander verschoben mit einem Abstand von $7,9 \text{ \AA}$ zusammengelagert, in der Zwischenschicht befindet sich ungeordnetes basisches Nickelnitrat. Der kleinere Durchmesser

der scheibenförmigen Nitrationen entspricht ungefähr der Dicke der Zwischenschicht, so dass bei paralleler Anordnung zu den Schichten Platz genug für sie vorhanden ist.

Die Isomorphie zwischen basischem Nitrat und basischen Halogeniden ist zunächst unerwartet, da das Nitration eine ganz andere Form und Grösse hat als die Halogenionen. Sie wird aber dadurch ermöglicht, dass die Teile des Krystalls, die diese Ionen enthalten, keine Gitterordnung besitzen. Ein ähnlicher Isomorphiefall wurde auch bei den basischen Kobaltsalzen beobachtet, hier besitzt das basische Nitrat, bei dem das Kobalt der Zwischenschicht dreiwertig ist, die gleiche Struktur¹⁾.

IV. Schlussbemerkung über die basischen Nickelsalze.

1. Im Anschluss an die eingehenden Untersuchungen über die basischen Nickelhalogenide und die basischen Nickelnitrate wurden auch einige orientierende Versuche über die basischen Nickelsulfate ausgeführt.

Beim Fällen von Nickelsulfat mit Natronlauge entsteht ebenfalls ein laminardisperses basisches Nickelsulfat. Die Röntgendiagramme zeigen, ähnlich wie beim blauen Kobalhydroxyd, nur Prismenreflexe; es sind also nur die Hydroxydschichten geordnet und parallel, aber mit wechselndem Abstand zusammengelagert. Nickelsulfat vermag schon bei verhältnismässig kleiner Konzentration beträchtliche Mengen von frisch gefälltem basischem Salz aufzunehmen und aus diesen Lösungen scheidet sich in der Kälte langsam, rascher bei 100°, das laminardisperse, basische Sulfat aus.

Beim Altern bei Zimmertemperatur erhielten wir nach einem Jahr im Konzentrationsintervall von 0,25 bis 1,5-m. 3 verschiedene Verbindungen. Sie waren alle mikrokristallin mit nadeliger Ausbildung und gaben sehr linienreiche Röntgendiagramme. Bei 100° wurden im gleichen Konzentrationsintervall zwei weitere Verbindungen erhalten, sie waren hochdispers, gaben aber charakteristische, linienreiche Röntgendiagramme.

Zusammen mit dem unvollkommen geordneten Fällungsprodukt konnte demnach die Existenz von sechs basischen Nickelsulfaten festgestellt werden. Alle dürften zu den Krystall- oder Festkörperverbindungen gehören; drei davon sind wahrscheinlich nach dem Prinzip der Doppelschichtengitter gebaut. Einzig das erste Fällungsprodukt zeigt eine Ähnlichkeit zu dem entsprechend hergestellten, basischen Kobaltsulfat. Dagegen zeigen die mikrokristallinen basischen Nickel- und Kobaltsulfate keine Analogien zueinander. Die basischen Nickelsulfate sind noch nicht näher untersucht worden.

¹⁾ Diss. *Bédert*, Bern 1938, vgl. auch *Feitknecht*, Z. angew. Ch. **52**, 202 (1939).

Die Erfahrungen, die beim Fällen von Lösungen von Nickelchlorid, -Bromid, -Nitrat und -Sulfat gemacht wurden, lassen sich dahin zusammenfassen, dass bei rascher Hydrolyse von Nickelsalzlösungen stets ausgesprochen laminardisperse basische Salze entstehen. Diese Tatsache ist auch in anderer Beziehung von einigem Interesse.

2. Es ist bekannt, dass Nickel die Tendenz hat, bei der elektrolytischen Abscheidung zusammenhängende, glänzende, hochdisperse Niederschläge zu geben. Die Erscheinung ist vor allem auch von *V. Kohlschütter* und Mitarbeitern¹⁾ näher untersucht worden. *V. Kohlschütter* konnte nachweisen, dass diese spezifische Ausbildungsform darauf zurückzuführen ist, dass sich das Nickel in einem Film von Fremdmaterial ausscheidet. Als solchen nahm er ursprünglich eine Wasserstoffhaut an, gelangte aber in späteren Untersuchungen zu der Auffassung, dass kolloide Hydrolysenprodukte der Nickelsalzlösungen von grösserer Bedeutung sind. Diese Auffassung wird auch von andern Autoren geteilt, so beispielsweise von *Macnaughton*, *Liebreich* und *Glassstone*²⁾.

Nach unsern Erfahrungen über die Hydrolyse von Nickelsalzlösungen muss es sich bei den erwähnten Hydrolysenprodukten um die laminardispersen unvollkommen gebauten basischen Salze handeln, die weiter oben eingehender beschrieben wurden. Infolge ihrer laminardispersen Beschaffenheit und der geringen Tendenz zur Vergrößerung sind sie ganz besonders befähigt, einen dünnen Film an der Kathodenoberfläche zu bilden und als Dispersionsmittel für die Nickelabscheidung zu dienen. *V. Kohlschütter* und *H. Eggenberger*³⁾ erhielten bei der Elektrolyse von methyl- oder äthylalkoholischer Nickelchloridlösungen solchen Formungsstoff in grösserer Menge, er gab ein Röntgendiagramm, das identisch war mit dem von basischem Chlorid Va.

V. Zusammenfassung.

1. Ähnlich wie bei der Fällung von Nickelhalogenidlösungen entsteht beim Versetzen von Nickelnitrat mit Natronlauge bis zum praktisch vollständigen Verschwinden der Nickelionen laminardisperses basisches Nickelnitrat V. Aus konz. Lösungen fällt basisches Nickelnitrat IIIa aus. Sehr konz. Lösungen von Nickelnitrat können kleine Mengen des ersten Fällungsproduktes lösen.

Konz. Nickelnitratlösung löst schwachgeglühtes Magnesiumoxyd in beträchtlicher Menge auf, und aus dieser Lösung scheidet sich bei 50° grobkrySTALLINES sehr unbeständiges basisches Nitrat I aus.

¹⁾ Vgl. z. B. *Helv.* **4**, 821 (1921); **5**, 490 (1922); *Z. El. Ch.* **33**, 290 (1927); *Oesterle*, *Z. El. Ch.* **35**, 505 (1929).

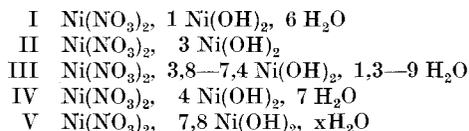
²⁾ *Faraday* **32**, 172 (1936).

³⁾ *Helv.* **22**, 283 (1937).

2. Die durch rasche Hydrolyse erhaltenen basischen Nickelnitrate verändern sich beim Altern unter der Mutterlauge nur ausserordentlich langsam. Bei kleinen Konzentrationen und Zimmertemperatur ist auch nach Jahren praktisch keine Veränderung festzustellen. Bei grösseren Konzentrationen entsteht bei jahrelangem Altern basisches Nickelnitrat IV. Bei erhöhter Temperatur findet eine langsame Teilchenvergrösserung und Gitterausheilung statt, und es lässt sich dabei der Übergang stark laminar ausgebildeter Teilchen mit parallel verschobenen Schichtenpaketen zu fast vollkommen ausgebildeten Mikrokryställchen sehr schön verfolgen. Den strukturellen Veränderungen geht eine Zunahme des Nitratgehalts der Präparate parallel. Im ganzen konnten durch rasche Hydrolyse und Alternlassen der ersten Hydrolysenprodukte fünf verschiedene basische Nitrate erhalten werden (I—V).

3. Basisches Nitrat I und wahrscheinlich auch V sind stets unbeständig. Für die übrigen Verbindungen liessen sich die Gleichgewichtsverhältnisse nicht vollständig abklären. Bemerkenswert ist, dass basisches Nitrat V bis zu wesentlich kleinern Konzentrationen ($\sim 1 \times 10^{-2}$ -m.) haltbar ist als das entsprechende basische Chlorid und Bromid.

4. Die Zusammensetzung von basischem Nitrat III und wahrscheinlich auch von V ist nicht konstant, und zwar schwankt beim ersten der Nitrat- wie auch der Wassergehalt. Aus den Analysen ergeben sich die folgenden Idealformeln (der Wassergehalt ist zum Teil noch unsicher).



5. Das basische Nitrat I besitzt sehr wahrscheinlich ein Komplexionengitter, und seine Konstitutionsformel kann geschrieben werden $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2] [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$.

Die übrigen basischen Nitrate gehören zu den Krystall- oder Festkörperverbindungen. III krystallisiert im C6-Typ wie das reine Hydroxyd und ist isomorph mit dem rosafarbigem basischen Kobaltnitrat mit $a = 3,10 \text{ \AA}$ und $c = 6,95 \text{ \AA}$. Ein Teil der Hydroxylionen ist statistisch und in wechselnden Mengen durch Nitrationen ersetzt; die bei niedrigem Nitratgehalt im Gitter vorhandenen Leerstellen scheinen von Wassermolekeln besetzt zu sein. II besitzt eine prinzipiell gleiche Struktur, doch scheinen die Nitrationen regelmässig angeordnet zu sein; beide gehören zu den Strukturen mit „Einfachschichtengitter“.

V ist isomorph mit dem basischen Nickelchlorid V und dem basischen Nickelbromid VI, besitzt also ein „Doppel-

schichtengitter“ mit rhomboedrisch gegeneinander verschobenen geordneten Hydroxydschichten und Zwischenschichten von ungeordnetem basischem Nitrat. VI scheint ebenfalls eine Struktur von der Art der „Doppelschichtengitter“ zu besitzen.

6. Vorläufige Versuche über die Fällung und Alterung der ersten Fällungsprodukte von Nickelsulfatlösung haben gezeigt, dass mindestens sechs verschiedene basische Nickelsulfate existieren.

7. Es wird auf den Zusammenhang zwischen der laminardispersen Ausbildung der Hydrolysenprodukte von Nickelsalzlösungen und der Tendenz des Nickels bei der elektrolytischen Abscheidung glänzende, hochdisperse Niederschläge zu geben, hingewiesen.

Anmerkung: Die vorliegende Arbeit wurde im wesentlichen schon vor 2½ Jahren beendet. Eine Reihe von Präparaten liessen wir unter der Mutterlauge weiter altern. Bei ihrer nachträglichen Untersuchung wurden wir von Hrn. cand. phil. *H. Bucher* unterstützt, wofür wir ihm unsern besten Dank aussprechen.

Bern, Chemisches Institut der Universität, anorg. Abteilung.

21. Strukturehemische Untersuchungen (I).

Zur Kenntnis der Ni²⁺-spezifischen Gruppe

von *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*.

(30. XII. 39.)

Das Problem der strukturabhängigen spezifischen Wirkungen ist in den verschiedensten Verbindungsgruppen mit den mannigfaltigsten Reaktionen untersucht worden. Theoretisch wichtige Beiträge zu der Frage, was überhaupt hierbei als Strukturmerkmal zur Wirkung gelangen kann, erbrachten die Untersuchungen über die spezifische Fähigkeit gewisser Atomgruppen mit Metallionen stabile Nebenvalenzringe zu bilden. Als Beispiel solcher spezifischer Atomgruppen seien erwähnt die Fe²⁺-spezifische Gruppe, wie sie im α, α' -Dipyridyl vorliegt und sodann die Ni²⁺-spezifische Gruppe, die zuerst von *Tschugaeff* im Diacetyl-dioxim¹⁾ erkannt wurde.

Wir hatten bereits in vorangehenden kurzen Mitteilungen experimentelles Material zur Strukturchemie der mit Fe²⁺ spezifisch reagierenden Verbindungen beigebracht²⁾. Die im Folgenden mitzuteilenden Versuche erwiesen sich als besonders interessant, indem es sich am Beispiel der Ni²⁺-spezifischen Gruppe zeigte, dass, um die spezifische Struktur einer solchen Atomgruppe hinreichend zu charakterisieren, theoretische Vorstellungen notwendig sind, die erst in der neueren Strukturchemie entwickelt wurden.

¹⁾ *Z. anorg. Ch.* **46**, 144 (1905); *B.* **41**, 2219 (1908).

²⁾ *H. Erlenmeyer* und *Erich H. Schmid*, *Helv.* **22**, 698 (1939); *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*, *Helv.* **22**, 938 (1939).