

## 157. Über die Bildung eines Nickel- und Kobaltsilicates mit Schichtengitter

von W. Feitknecht und A. Berger.

(1. XI. 42.)

Bei Versuchen, ein Nickelhydroxyd mit gut ausgebildetem Gitter durch Erhitzen im Bombenrohr zu erhalten, konnten wir die Bildung eines Nickelsilicates beobachten, die im Hinblick auf die in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern durchgeführten Synthesen von Silicaten von einigem Interesse sein dürfte<sup>1)</sup>.

Wir erhitzen eine Suspension von sorgfältig gereinigtem Nickelhydroxyd in Wasser in einem Einschmelzrohr während 30 Stunden auf ungefähr 200°. Das so behandelte Präparat gab nach dem Trocknen ein Röntgendiagramm, das neben den scharfen Linien von Nickelhydroxyd eine Reihe weiterer schwächerer verbreiteter Linien zeigte. Das Präparat löste sich beim Behandeln mit heisser konzentrierter Salzsäure nicht vollständig auf, es hinterblieb vielmehr ein blassgrüner Rückstand.

Dieser gab ein charakteristisches Röntgendiagramm, auf dem die Linien des Nickelhydroxyds fehlten und nur noch diejenigen der fremden Substanz vorhanden waren (vgl. Fig. 1a). Demnach wurde

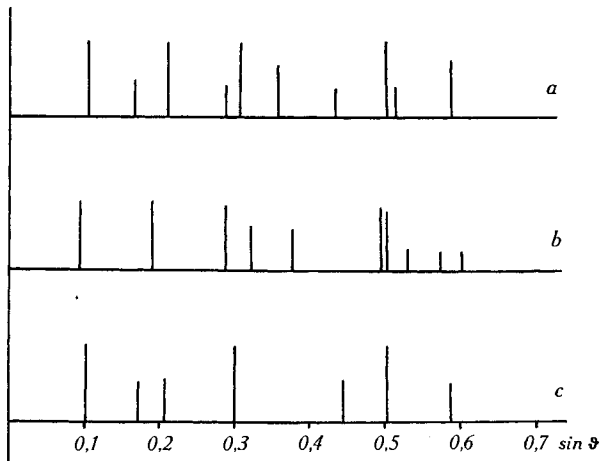


Fig. 1.

- a) Synthetisches Nickelsilicat, b) Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd<sup>2)</sup>,  
c) Antigoritgel nach *Strese* und *Hofmann*.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *Noll*, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd. Abt. A **70**, 65 (1935); *Jander* und Mitarb., Z. anorg. Ch. **235**, 273 (1938); **242**, 145 (1939); *H. Strese* und *U. Hofmann*, Z. anorg. Ch. **247**, 65 (1941).

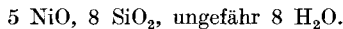
<sup>2)</sup> *Feitknecht*, Helv. **25**, 555 (1942).

das Nickelhydroxyd durch die Salzsäure gelöst und es blieb nur die Fremdsubstanz übrig, die, wie eine qualitative Analyse bestätigte, ein Silicat war.

Von einer grösseren Menge von einem in der oben geschilderten Weise hergestellten Präparat wurde nach dem Trocknen im Exsikkator eine quantitative Analyse ausgeführt. Zunächst wurde der Glühverlust ermittelt. Das Nickel wurde nach dem Aufschluss mit Flusssäure mit Dimethylglyoxim bestimmt und die Kieselsäure in einer weiteren Probe nach dem Aufschliessen mit Natriumcarbonat. Es wurde folgendes Resultat erhalten:

$$\text{Glühverlust} = 13,7\%, \text{ NiO} = 37,3\%, \text{ SiO}_2 = 47,5\%.$$

Das Präparat bestand also aus einem wasserhaltigen Nickelsilicat mit folgenden molaren Verhältnissen der wichtigsten Bestandteile:



Das Röntgendiagramm dieses Nickelsilicates zeigt unverkennbar grosse Ähnlichkeit mit den Diagrammen der kürzlich beschriebenen Doppelhydroxyde von 2- und 3-wertigen Metallen (vgl. Fig. 1b). Wir haben deshalb eine ähnliche Indizierung versucht, und tatsächlich lassen sich sämtliche Reflexe mit Ausnahme eines einzigen, nämlich des zweiten wenig intensiven, bei Annahme einer einfachen hexagonalen Zelle zuordnen (vgl. Tabelle 1). Doch auch dieser Reflex lässt sich zuordnen, wenn man das  $a$  verdreifacht.

Das Röntgendiagramm unseres Nickelsilicats zeigt grosse Ähnlichkeit mit den Diagrammen, die *Strese* und *Hofmann*<sup>1)</sup> von ihren Magnesiumsilicatgelen erhalten haben. Bei diesen lassen sich zwei verschiedene Typen unterscheiden, die als „synthetischer Montmorillonit“ und „Antigoritgel“ bezeichnet werden. Bei beiden Typen lassen sich die Röntgendiagramme indizieren; es fehlen aber die Pyramiden-, bei Montmorillonit z. T. auch die Basisreflexe. Beim synthetischen Montmorillonit ergibt sich in den Fällen, wo er sich bestimmen lässt, ein Schichtenabstand von 10 Å, beim Antigoritgel von ungefähr 7,5 Å; die Gitterabstände in den Schichtebenen sind in beiden Fällen gleich.

Der Schichtenabstand beim Antigorit entspricht ungefähr demjenigen unseres Nickelsilicates; wir haben deshalb die Diagramme der beiden Silicate miteinander verglichen. In Fig. 1c ist nach den Angaben von *Strese* und *Hofmann* das Strichdiagramm für Antigoritgel gezeichnet. Wie man sieht, sind die beiden Diagramme  $a$  und  $c$  sehr ähnlich; das Diagramm des Nickelsilicats hat einige z. T. intensive Linien mehr<sup>2)</sup>. Die von uns erhaltene Verbindung scheint demnach eine ähnliche Struktur zu besitzen, wie die bekannten zur Chloritgruppe gehörenden Nickel-Magnesiumsilicatminerale

1) Z. anorg. Ch. **247**, 65 (1941).

2) Vgl. auch *Jander* und *Wuhrer*, Z. anorg. Ch. **235**, 578, 276 (1938).

der Schuchardtgruppe<sup>1)</sup>, doch besteht keine vollständige Übereinstimmung unseres Diagramms mit den von *M. Spormann* für die Nickelhydroxysilicate mitgeteilten.

Für die weitere Erörterung der Struktur des synthetisch erhaltenen Nickelsilicats scheint es von Interesse, die röntgenographisch gewonnenen Daten mit solchen von Mineralien der Chloritgruppe oder von mit dieser verwandten zu vergleichen. Wir haben deshalb unser Diagramm orthohexagonal indiziert, was, wie Tabelle 1 zeigt, vollständig gelingt. Die in der vierten Kolonne angegebenen Werte für  $\sin^2 \delta_{\text{ber}}$  sind mit den folgenden Gitterdimensionen erhalten worden:

$$a = 5,33 \text{ \AA}, \quad b = 9,24 \text{ \AA}, \quad c = 7,25 \text{ \AA}.$$

Wie man sieht, treten auch Pyramidenreflexe auf; unser Nickelsilikat ist also vollkommener geordnet, als die von *Strese* und *Hofmann* erhaltenen Magnesiumsilicatgele.

Eine auffallende Übereinstimmung fanden wir zwischen unserem Diagramm und dem Diagramm von Chamosit, einem Eisen-Magnesium-Aluminiumhydroxysilicat<sup>2)</sup>. Das letztere zeigt einige weitere schwächere Reflexe, die bedingen, dass das *c* verdoppelt werden muss. Die Intensität unserer Linien stimmt gut überein mit solchen mit geradem *l* beim Chamosit.

Die Formel des Endgliedes der Krystallarten, zu der Antigorit und Chamosit gehören, lautet  $\text{Me}_6^{\text{II}}(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ . Die Analyse unseres Nickelsilicats ergab einen wesentlich kleineren Gehalt an Metalloxyd. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass beim Reinigen der Präparate mit Salzsäure ein Teil des Nickelhydroxyds aus dem sehr oberflächenreichen Produkt herausgelöst wurde. Die röntgenographischen Daten sprechen dafür, dass ihm als Idealformel die oben angegebene zukommt.

*Engelhardt* nimmt auf Grund der erwähnten schwachen Reflexe, die eine Verdoppelung des *c* bedingen, für Chamosit einen Bau der Schichten an wie bei den Chloriten, nämlich Schichten von Metallhydroxyd, in die zu beiden Seiten Kieselsäureschichten verzahnt sind und zwischen die eine weitere Metallhydroxydschicht eingelagert ist. Unser Diagramm lässt auch einen Schichtenbau zu, wie er bei Kaolinit und Cronstetit<sup>3)</sup> angenommen wird, nämlich Schichten von Metallhydroxyd, die nur auf der einen Seite mit einer Schicht von Kieselsäure verzahnt sind, also eine Struktur, die im Prinzip analog ist den Doppelschichtengittern der Doppelhydroxyde.

<sup>1)</sup> *Spangenberg*, Naturw. **26**, 578 (1938); Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1938**, 360; *M. Spormann*, Diss. Breslau 1939.

<sup>2)</sup> *Engelhardt*, Z. Kryst. **104**, 142 (1942).

<sup>3)</sup> *Gossner*, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. [A] **1935**, 195; *Hendrichs*, Am. Min. **24**, 529 (1939).

Tabelle 1.

Indices		$\sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	Inten- sität	d	d des Co-Silicats
hex. (kl. Zelle)	orthohex.					
001	001	0,0112	0,0112	st	7,25	7,35
	110,020	0,0279	0,0277	s	4,60	4,60
002	002	0,0445	0,0448	st	3,64	2,68
100	130,200	0,0823	0,0829	m	2,68	2,70
101	131,201	0,0946	0,0934	st	2,50	2,50
102	132,202	0,1270	0,1264	m	2,15	2,13
103	133,203	0,188	0,185	ss	1,77	1,78
110	330,060	0,250	0,249	st	1,54	1,55
111	331,061	0,264	0,260	s	1,49	1,51
200	260,400	0,346	0,332	m	1,31	1,34
113	333,063		0,351			

Produkte, die ein ganz ähnliches Diagramm geben, wurden schon vor einiger Zeit erhalten, nämlich beim Erhitzen von grünem basischem Kobaltbromid im Bombenrohr auf ca. 200° unter Luftausschluss. Z. T. überzogen sie die Glaswand des Rohres als dünne, hellrosa gefärbte, zwischen gekreuzten Nicols aufhellende Schicht. Diese Präparate wurden seinerzeit<sup>1)</sup> als basisches Kobaltbromid VI bezeichnet. Eine nachträglich ausgeführte Analyse ergab, dass sie kein Bromid enthalten, sondern vielmehr ein Silicat sind.

Es stand auch noch eine kleinere Menge eines von der Wandung des Einschmelzrohres abgetrennten Präparates zur quantitativen Analyse zur Verfügung. Die infolge der geringen Substanzmenge nicht sehr genaue Analyse ergab das folgende Molverhältnis: 7,4 CoO, 4 SiO<sub>2</sub>, 8 H<sub>2</sub>O. Der Gehalt an Kobaltoxyd ist auf die Idealformel berechnet 1,4 Mol zu hoch, was darauf zurückzuführen ist, dass das Präparat nicht ganz einheitlich war, z. B. auch noch etwas Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enthielt.

Die Röntgendiagramme verschieden hergestellter Präparate zeigten nicht unwesentliche Unterschiede, indem die auf amorphe Beimischungen zurückzuführende Untergrundschwärzung und die Zahl und Intensität der Linien verschieden waren. Einige Diagramme zeigten alle dem Nickelsilicat analogen Linien, bei andern fehlte die zweite. In der letzten Kolonne der Tabelle I sind die für die beobachteten Linien eines linienreichen Diagramms berechneten Ebenenabstände eingetragen. Wie man sieht, sind sie im Durchschnitt nur ganz wenig grösser als beim Nickelsilicat. Für die Dimensionen der orthohexagonalen Zelle erhält man

$$a = 5,37 \text{ \AA}, \quad b = 9,30 \text{ \AA}, \quad c = 7,37 \text{ \AA}.$$

Natürliche Hydroxysilicate des Kobalts scheinen nicht bekannt zu sein. Es hängt dies wohl damit zusammen, dass, wie unsere Versuche im Bombenrohr zeigen, Kobalhydroxyd unter den Bedingungen, unter denen sich wasserhaltige Silicate bilden können, bei Anwesenheit von Sauerstoff in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> übergeht.

<sup>1)</sup> Feilkecht und Fischer, Helv. 19, 448 (1936).

### Zusammenfassung.

Beim Erhitzen von Hydroxyd oder basischem Salz von Nickel oder Kobalt im Bombenrohr auf über 200° bilden sich Hydroxysilicate mit Schichtenstruktur. Sie scheinen trigonal zu kristallisieren und strukturell dem Cronstetit näher zu stehen als dem Antigorit. Die Bildung erfolgt wahrscheinlich in der Weise, dass Kieselsäure des Glases in Lösung geht und sich mit dem festen Hydroxyd umsetzt.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

## 158. Etude critique des réactifs des cations.

### 8. Réactifs des cations du cérium

par Paul Wenger et Roger Duckert

(Collaboratrice Melle Y. Ruseoni).

(I. XI. 42.)

Continuant la série de nos publications<sup>1)</sup>, nous donnons aujourd'hui une étude sur l'élément cérium. Nous exposons, comme toujours, le choix des réactifs déterminé après expérience, ainsi que la liste des réactifs qui doivent être mis de côté vu leurs caractères analytiques défavorables.

Les principes suivant lesquels cette étude est conduite sont ceux que nous avons déjà exposés lors de nos précédents articles<sup>1)</sup>.

Nous rappelons que le cérium doit être identifié souvent en présence de terres rares; en conséquence, il doit être à ce moment-là à la valence quatre, pour présenter une spécificité suffisante dans ses réactions.

Par contre, en présence du zirconium et du thorium il est naturellement préférable d'avoir le cérium à l'état trivalent pour obtenir la meilleure spécificité.

Le passage d'un stade d'oxydation à l'autre se fait sans difficulté de la façon suivante:

Oxydation du cérium trivalent par le peroxydisulfate de potassium ou le bismuthate de sodium; l'hydroxyde céreux s'oxyde même directement à l'air.

Réduction du cérium tétravalent par l'acide chlorhydrique.

Les données de départ nous ont été fournies par le rapport de la « Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques Nouveaux », complétées par les indications nombreuses de la bibliographie récente (1937—1942).

<sup>1)</sup> Helv. **24**, 657, 889, 1143 (1941) et Helv. **25**, 406, 599, 699, 1110 (1942).