

KURT DEHNICKE und JOACHIM STRÄHLE¹⁾

Darstellung und Eigenschaften der wasserfreien Nitrate von Mangan(II) und Kobalt(II)

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 16. Januar 1964)

Die Umsetzung von wasserfreiem $MnCl_2$ und $CoCl_2$ mit Chlornitrat oder Distickstoffpentoxid liefert die entsprechenden Nitrate als N_2O_4 -Addukte, deren vorsichtige thermische Zersetzung die solvatfreien Nitrate $Mn(NO_3)_2$ und $Co(NO_3)_2$ entstehen lässt. Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen sind die Nitrate isotyp. IR-Spektren und magnetische Messungen sprechen für rein ionogen aufgebaute Verbindungen. Dagegen müssen bei dem näher untersuchten $Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ nach Aussage des IR-Spektrums homöopolare Bindungsanteile diskutiert werden. Die Nitrate zersetzen sich bei 180° unter Abspaltung von NO_2 und Sauerstoff, wobei die Oxide $MnO_{1.655}$ und Co_3O_4 entstehen.

Zur Darstellung solvatfreier Schwermetallnitrate eignen sich Verfahren, die erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit bekanntgeworden sind. M. SCHMEISSER²⁾ setzte wasserfreie Chloride mit N_2O_5 um (s. Gl. (1)). Dieses Verfahren diente zur Darstellung von $CrO_2(NO_3)_2$, $VO(NO_3)_3$, $SbO(NO_3)_3$ und $Sn(NO_3)_4$ ²⁾. Gelegentlich lässt sich dabei N_2O_5 durch das reaktionsfähigere Chlornitrat ersetzen, dessen flüssiger Aggregatzustand ein Lösungsmittel entbehrlich macht³⁾ (s. Gl. (2)).

Das treibende Moment dieser Reaktion ist zweifellos der Redox-Ausgleich des deutlich elektropositiv polarisierten Chlors im Chlornitrat^{3,4)} mit dem elektronegativen Chlor in Metallchloriden.

Nach C. C. ADDISON und B. J. HATHAWAY⁵⁾ reagieren fein gepulverte Metalle in Essigsäure-äthylester mit überschüssigem N_2O_4 zu den entsprechenden wasserfreien Nitraten (s. Gl. (3)). Dabei entstehen die Nitrate vielfach als N_2O_4 -Addukte, die durch thermische Zersetzung in die solvatfreien Nitrate übergehen. Dieses Verfahren ist, zum Teil auch ohne Lösungsmittel, zur Darstellung der Nitrate von Mangan, Kobalt und Zink geeignet⁵⁻⁷⁾. Auch manche wasserfreien Metallchloride reagieren nach Gl. (4) mit N_2O_4 in Essigsäure-äthylester unter Bildung von Nitraten^{8,9)}.

¹⁾ J. STRÄHLE, Diplomarb. Techn. Hochschule Stuttgart 1963.

²⁾ Angew. Chem. 67, 494 [1955].

³⁾ M. SCHNEISSER und K. BRÄNDLE, Angew. Chem. 73, 390 [1961].

⁴⁾ H. MARTIN und T. H. JACOBSEN, Angew. Chem. 67, 524 [1955].

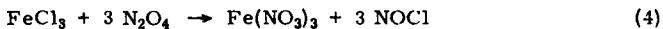
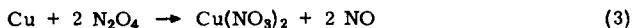
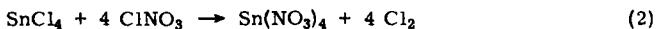
⁵⁾ Proc. chem. Soc. [London] 1957, 19; J. chem. Soc. [London] 1958, 3099.

⁶⁾ B. J. HATHAWAY und A. E. UNDERHILL, J. chem. Soc. [London] 1960, 653.

⁷⁾ C. C. ADDISON und B. J. HATHAWAY, Special Publ. No. 10, Chem. Soc. [London] 1957.

⁸⁾ C. C. ADDISON, B. J. HATHAWAY und N. LOGAN, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 51.

⁹⁾ C. C. ADDISON und A. WALKER, J. chem. Soc. [London] 1963, 1220.

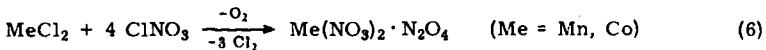
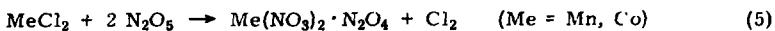


Mit Hilfe dieser Reaktion stellten H. REIHLLEN und A. HAKE bereits 1927 Titanitetra-nitrat her¹⁰⁾.

Da die Nitrate von Mn^{II} und Co^{II} in der Literatur zwar erwähnt werden^{6,7)}, ihre Darstellung und Eigenschaften jedoch nicht näher beschrieben sind, geschieht dies in der vorliegenden Arbeit. Nach unseren bisherigen guten präparativen Erfahrungen mit N₂O₅ und ClNO₃¹¹⁾ wird diesen Verfahren der Vorzug gegeben.

Darstellung und Eigenschaften von Mn(NO₃)₂·N₂O₄ und Co(NO₃)₂·N₂O₄

Durch Einwirkung von überschüssigem N₂O₅ auf die in CCl₄ suspendierten wasser-freien Chloride MnCl₂ und CoCl₂ entstehen in mehrstündiger Reaktion nach Gleichung (5) die N₂O₄-Addukte von Mangan(II)- und Kobalt(II)-nitrat. Die lange Reaktionsdauer ist durch den festen Aggregatzustand der Reaktionspartner bestimmt. Es ist deshalb zweckmäßig, N₂O₅ durch das leicht zugängliche Chlornitrat zu ersetzen. Hierzu kondensiert man zunächst auf die vorgelegten Chloride N₂O₅ und anschließend Cl₂O, das durch Leiten von Chlor über HgO leicht erhältlich ist. Bei -78° lässt man dann über Nacht reagieren. Als Kühlmittel dient Trockeneis und ein Gemisch aus gleichen Teilen Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, um bei etwaigem Bruch des Reaktionsgefäßes Explosionen zu vermeiden. Nach beendeter Umsetzung entfernt man die Kühlung und lässt überschüssiges Chlornitrat bei Raumtemperatur entweichen. Dabei zersetzt sich ein Teil des Chlornitrates, wobei das für die Adduktbildung erforderliche NO₂ bzw. N₂O₄ entsteht (s. Gl. (6)).



Mn(NO₃)₂·N₂O₄ ist eine blaß bräunliche Substanz, die bereits bei Raumtemperatur beträchtliche Mengen NO₂ abgibt. Die Verbindung war aus diesem Grund nicht analysenrein erhältlich. Bei 45° zersetzt sich die Substanz lebhaft unter NO₂-Ab-spaltung, wobei farbloses Mn(NO₃)₂ entsteht. Mn(NO₃)₂·N₂O₄ ist ungewöhnlich hygrokopisch und zerfließt an feuchter Luft augenblicklich. Bei der Hydrolyse wird ein Teil des Mangans zu Mangan(IV)-oxid-hydrat oxydiert, was auf die Bildung von salpetriger Säure aus N₂O₄ zurückgeführt werden kann. Die röntgenamorphe Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln, wie CCl₄, unlöslich, in Dioxan, Tetra-hydrofuran und Acetonitril leichtlöslich.

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 452, 47 [1927].

¹¹⁾ K. DEHNICKE, J. WEIDLEIN und K. KROGMANN, Angew. Chem. 75, 1110 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 142 [1964].

Das rotviolette $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ ist sehr hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft rasch. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen etwa denen der Manganverbindung. Die ebenfalls röntgenamorphe Kobaltverbindung ist bei Raumtemperatur einigermaßen stabil, so daß sie sich für Messungen handhaben läßt. Allerdings beginnt auch hier bereits bei 45° Abspaltung von NO_2 , wobei pastellrotes $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ entsteht.

IR-Spektrum von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$

In Tab. 1 werden die IR-Absorptionen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ mit denen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NaNO}_3^{12)}$, $\text{N}_2\text{O}_4^{13)}$ und $\text{CaCO}_3^{12)}$ sowie mit den Frequenzen einer chelatgebundenen Carbonatgruppe im Komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^{6-}\text{J}^{14)}$ verglichen.

Tab. 1. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ und verschiedenen Vergleichsverbindungen

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	NaNO_3	N_2O_4	CaCO_3	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^{6-}\text{J}^{14)}$
705 ss	735 s	728 m		715 s	
742 st			737 s		761 m
	765 m				
802 m	794 s				
812 Sch	800 m		815 ss		824 st
835 s		836 m		877 st	
1035 s	1049 ss	1069 (RE)		1060 (RE)	
1254 m-s			1255 st		
1365 sst	1363 sst	1387 sst		1430 sst	1261 sst
	1430 ss				
1735 m-s			1728 st		
1807 m					1654 st
2250 m					

Auffälligstes Kennzeichen im Spektrum von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ ist eine scharfe Absorptionsbande bei $2250/\text{cm}$. Sie muß einer NO-Valenzschwingung des Nitrosyl-Kations NO^+ zugeordnet werden. D. W. A. SHARP und J. THORLEY¹⁵⁾ geben für die Absorption des NO^+ -Ions in verschiedenen Verbindungen den Bereich von $2150-2400/\text{cm}$ an. Danach läßt sich für $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ die Struktur eines Nitrosyl-trinitratocobaltats vorschlagen. In einem derartigen Komplex muß die Nitratogruppe als zweizähligter Ligand auftreten. Für eine solche Gruppierung (Symmetrie C_{2v}) sind drei Valenzschwingungen zu erwarten, deren ungefährer Frequenzbereich in Tab. 2 dem einer $-\text{O}-\text{NO}_2$ -Gruppierung (in Methylnitrat¹⁶⁾) und dem des Nitrat-Ions gegenübergestellt ist.

¹²⁾ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. II, D. van Nostrand Comp. Inc., New York, London, Toronto 1951.

¹³⁾ R. G. SNYDER und J. C. HISATSUNE, J. molecular Spectroscopy 1, 139 [1957].

¹⁴⁾ W. WIDMAIER, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

¹⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1963, 3557.

¹⁶⁾ J. C. D. BRAND und T. M. CAWTHON, J. Amer. chem. Soc. 77, 319 [1955].

Tab. 2. Valenzschwingungen (cm^{-1}) verschiedener NO_3 -Gruppen

Klasse	Typ	$\begin{array}{c} -\text{O} \\ \\ \text{N}=\text{O} \\ \\ -\text{O} \end{array}$ (Erwartung)	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Klasse	Typ	NO_3^\ominus
A ₁	$\nu \text{ NO}$	1800	854			
B ₁	$\nu_{\text{as}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	1300	1672	E'	$\nu_{\text{as}} \text{NO}_3$	1387
A ₁	$\nu_s \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	800	1287	A'₁	$\nu_s \text{NO}_3$	1069 (RE)

Durch den Chelateffekt wird die Bindungsresonanz des Nitrat-Ions weitgehend aufgehoben, so daß man eine N=O-Doppelbindung erwarten kann, deren Absorptionsfrequenz mit der des NO-Moleküls (1877/cm¹⁷) vergleichbar ist. Eine solche Bande wird im IR-Spektrum von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ bei 1807/cm gefunden. Die *asymmetrische* NO_2 -Valenzschwingung der Klasse B₁ sollte für das Chelat tiefer liegen als für die Gruppe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{O}-\text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, in der zwischen zwei Sauerstoffatomen Resonanz herrscht (Bindungsgrad 1.5). Sie sollte sogar etwas niederfrequenter sein als die *asymmetrische* Valenzschwingung des Nitrat-Ions (Bindungsgrad 1.33), da in der Chelatgruppierung des Nitrats mit zwei Einfachbindungen gerechnet werden kann. In dem fraglichen Frequenzbereich findet man eine sehr starke Absorption bei 1365/cm, die sich dieser Schwingung zuordnen läßt. Gleiches gilt für die *symmetrische* NO_2 -Valenzschwingung der Klasse A₁, die in der $-\text{O}-\text{NO}_2$ -Gruppe bei 1287/cm gefunden wird, im Nitrat-Ion bei 1069/cm (A'₁) liegt und für das Chelat um 800/cm zu erwarten ist. Bei 742/cm findet man nun eine Absorption starker Intensität und scharfer Kontur, wie sie für eine Grundschwingung der Klasse A₁ auftreten sollte. Darüber hinaus müßte die Chelatgruppe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{O}-\text{N}=\text{O} \end{array}$ mit einer Chelatgruppierung des Carbonats $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ vergleichbar sein. In dem von J. GOUBEAU und W. WIDMAIER¹⁴⁾ untersuchten Carbonatkkomplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^\oplus \text{J}^\ominus$ fungiert das Carbonat als zweizähligiger Ligand. In Tab. 3 werden die entsprechenden Frequenzen gegenübergestellt.

Tab. 3. Valenzschwingungen (cm^{-1}) chelatartiger NO_3 - und CO_3 -Gruppen

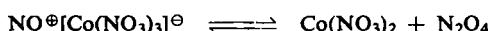
Klasse	Typ (X = N, C)	$\begin{array}{c} -\text{O} \\ \\ \text{N}=\text{O} \\ \\ -\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ -\text{O} \end{array}$
A ₁	$\nu \text{ X=O}$	1807	1654
B ₁	$\nu_{\text{as}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	1365	1261
A ₁	$\nu_s \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	742	824

Die Frequenz der N=O-Valenzschwingung ist deutlich höher als die der C=O-Schwingung. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß der Bindungsgrad der C=O-Gruppe nach J. GOUBEAU und W. WIDMAIER¹⁴⁾ nur 1.82 beträgt. Im NO_3 -Chelat

¹⁷⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Ramanspektren, Handb. der Chem. Phys., Akad. Verl. Ges., Leipzig 1943.

dagegen scheint der Bindungsgrad dem einer Doppelbindung zu entsprechen. Da andererseits die *symmetrische* NO₂-Valenzschwingung beträchtlich tiefer liegt als die CO₂-Valenzschwingung, können hierfür auch Kopplungen der beiden gleichrassigen Schwingungen verantwortlich sein. Die *asymmetrische* NO₂-Valenzschwingung der Nitratgruppe liegt mit 1365/cm um rund 100/cm höher als ν_{as} CO₂ der Carbonato-gruppe. Dieser Effekt (gegebenenfalls auch die anderen Abweichungen) ist vermutlich durch die positive Partialladung am N-Atom bedingt.

Beim Vergleich der chelatartigen Carbonato- mit der chelatartigen Nitratgruppe müssen zudem die unterschiedlichen Stabilitätsverhältnisse berücksichtigt werden. Nitrosyl-trinitratocobaltat neigt bereits bei Raumtemperatur zur Abspaltung von N₂O₄, ein reversibler Vorgang, der folgendermaßen zu formulieren ist:



Dieses Gleichgewicht wird durch das IR-Spektrum bestätigt. Man findet nämlich die stärksten Absorptionen von N₂O₄ und Co(NO₃)₂ als schwache Banden dem Spektrum von NO[⊕][Co(NO₃)₃][⊖] überlagert (s. Tab. 1). In Tab. 4 sind die Valenzschwingungen des Nitrosyl-trinitratocobaltats zugeordnet.

Tab. 4. IR-Spektrum und Zuordnung von NO[⊕][Co(NO₃)₃][⊖]

Symmetrie	Frequenz (cm ⁻¹)	Intensität	Klasse	Typ
	742	st	A ₁	ν_s
C _{2v}	1365	sst	B ₁	ν_{as}
	1807	m	A ₁	ν N=O
C _{∞v}	2250	m	Σ^{\oplus}	ν (N≡O) [⊕]

Solche Strukturvorschläge für Addukte aus Nitraten und N₂O₄ sind in der Literatur bereits gemacht worden, z. B. für die entsprechende Kupferverbindung¹⁸⁾.

Magnetische Messungen am Co(NO₃)₂·N₂O₄

Die magnetischen Messungen wurden nach der GOUY-Methode ausgeführt und ergaben für Co(NO₃)₂·N₂O₄ ein magnetisches Moment von 5.19 B. M. Die Verbindung erfüllt das CURIE-WEISS-Gesetz mit $\Theta = -42^\circ$. Dies entspricht dem Wert, der für ein weitgehend ungestörtes Co^{II}-Ion mit oktaedrischer Umgebung zu erwarten ist^{19,20)}.

Darstellung und Eigenschaften von Mn(NO₃)₂ und Co(NO₃)₂

Zur Darstellung der beiden solvatfreien Nitrate erwärmt man die entsprechenden N₂O₄-Addukte langsam im Vakuum, wobei man bei der Manganverbindung bis 90°, bei der Kobaltverbindung bis 120° geht. Das farblose, hygroskopische Mn(NO₃)₂ löst sich leicht in Wasser, Dioxan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. In POCl₃ und

¹⁸⁾ C. C. ADDISON und B. J. HATHAWAY, J. chem. Soc. [London] 1960, 1470.

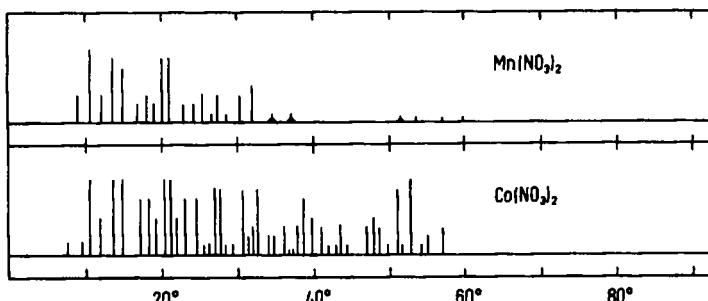
¹⁹⁾ N. ELLIOT, J. chem. Physics 21, 890 [1953].

²⁰⁾ P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publishers, Inc., New York 1956.

Nitromethan ist die Löslichkeit sehr gering. Bei 180° zersetzt sich Mangan(II)-nitrat unter Abspaltung von NO₂ und Sauerstoff. Als Rückstand verbleibt ein röntgenamorphes Oxid der Zusammensetzung MnO_{1.655}.

Co(NO₃)₂ ist pastellrot und längst nicht so hygroskopisch wie das entsprechende N₂O₄-Addukt. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Mangan(II)-nitrats.

Beide Nitrate sind gut kristallin; in der Abbild. sind die Strichdiagramme der Debye-Scherrer-Aufnahmen wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß Mangan(II)- und Kobalt(II)-nitrat isotyp sind; dagegen besteht keine Isotypie mit dem leicht sublimierbaren Cu(NO₃)₂²¹⁾. Die unterschiedliche Qualität der Präparate ist vermutlich auf die etwas niedrigere Darstellungstemperatur des Mangan(II)-nitrats zurückzuführen. Kobalt(II)-nitrat zersetzt sich im Vakuum bei 180° unter Abspaltung von NO₂ und Sauerstoff, wobei Co₃O₄ zurückbleibt. Das Oxid wurde durch Analyse und eine Debye-Scherrer-Aufnahme identifiziert.



Strichdiagramme der Debye-Scherrer-Aufnahmen von Mn(NO₃)₂ und Co(NO₃)₂

IR-Spektren von Mn(NO₃)₂ und Co(NO₃)₂

In Tab. 5 sind die IR-Absorptionen und deren Zuordnungen für die beiden Nitrate angegeben. Man erkennt, daß die Spektren nahezu identisch sind. Ein Vergleich mit den Absorptionsfrequenzen von Alkalinitraten¹²⁾ zeigt, daß die Nitrate von Mn^{II} und Co^{II} zumindest sehr weitgehend ionogenen Charakter besitzen. Die Aufspaltung der NO₃-Deformationsschwingung und der NO₃-Pendelschwingung läßt sich dabei als Gittereffekt deuten.

Tab. 5. IR-Spektren von Mn(NO₃)₂ und Co(NO₃)₂

Mn(NO ₃) ₂ Frequenz (cm ⁻¹)	Intensität	Co(NO ₃) ₂ Frequenz (cm ⁻¹)	Intensität	Klasse	Typ
752	m	735	ss	E'	ρ planar
800 }	s	765 }	m	A'' ₂	δ NO ₃
834 }	m	794 }	s		
1030	ss	800	m	A'₁	v _s NO ₃
1365	sst	1049	ss	E'	v _{as} NO ₃
1600	ss	1363	sst		
		1430	m		
		1605	ss		2·800

²¹⁾ S. C. WALLWORK, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 311.

Magnetische Messungen an $Mn(NO_3)_2$ und $Co(NO_3)_2$

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergibt für $Mn(NO_3)_2$ ein magnetisches Moment von 5.48 B. M. Das CURIE-WEISS-Gesetz wird erfüllt, Θ beträgt dabei -14° . Für fünf ungepaarte Elektronen wären 5.92 B. M. zu erwarten. Nach P. W. SELWOOD²⁰⁾ werden für das magnetisch isolierte Mn^{II} -Ion mit oktaedrischer Umgebung Werte zwischen 5.2 und 6.0 B. M. gemessen.

Bei $Co(NO_3)_2$ beträgt das magnetische Moment 4.85 B. M. Auch diese Verbindung befolgt das CURIE-WEISS-Gesetz mit $\Theta = -6^\circ$. Für das Co^{II} -Ion mit oktaedrischer Umgebung bei 3 ungepaarten Elektronen werden von B. N. FIGGIS und R. S. NYHOLM²²⁾ Werte zwischen 4.70 und 4.90 B. M., bei verhältnismäßig kleinen Θ -Werten angegeben. Andere Autoren²³⁾ teilen für $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ein magnetisches Moment von 4.73 B. M. und für $Mn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ein solches von 6.00 B. M. mit. Diese Werte sind allerdings nur bei Raumtemperatur bestimmt worden.

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU danken wir sehr herzlich für sein förderndes Interesse. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sind wir für die Bereitstellung von Geräten zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1) Darstellung von $Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ aus $CoCl_2$ und N_2O_5 : Eine Kühlalalle mit 3 Schliffansätzen, versehen mit einem KPG-Rührer, einem Übergangsstück zum N_2O_5 -Entwicklungs-kolben und einem P_4O_{10} -Trockenrohr mit Anschluß zum Abzug, wurde mit trockenem Stickstoff gut gespült und darauf mit etwa 1 g wasserfreiem Kobalt(II)-chlorid (auch das Bromid ist geeignet) beschickt. Nach Kühlen des Gefäßes mit $CO_2/CCl_4/CHCl_3$ auf -78° wurde N_2O_5 ²⁴⁾ im Überschuß einsublimiert, die Apparatur aus dem Kältebad genommen und das Reaktionsgemisch mit 40 ccm trockenem, frisch dest. Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Suspension wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur schnell gerührt, der Tetrachlorkohlenstoff unter trockenem Stickstoff abfiltriert und das entstandene $Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ bei Raumtemperatur i. Vak. von überschüss. N_2O_5 befreit. Ausb. 95% d. Th. Der Kobaltgehalt wurde komplexometrisch mit Murexid als Indikator ermittelt. Zur Bestimmung von N_2O_4 wurde 0.1 n $KBrO_3$ vorgelegt und der Überschuß jodometrisch zurücktitriert.



2) Darstellung von $Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ aus $CoCl_2$ und $CINO_3$: In einer trockenen Kühlalalle wurde etwa 1 g wasserfreies Kobalt(II)-chlorid (oder -bromid) vorgelegt. Nachdem die Apparatur auf -78° abgekühlt war, wurden zunächst 2 g N_2O_5 ²⁴⁾ einsublimiert und anschließend 1.5 g Cl_2O_2 ²⁴⁾ aufkondensiert. Die mit einem P_4O_{10} -Trockenrohr abgeschlossene Reaktionsapparatur ließ man unter gelegentlichem, sehr vorsichtigem Schütteln 1 Tag bei -78° stehen. Danach wurde überschüss. Chlornitrat abgedampft oder mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und unter geringem N_2 -Überdruck über eine Fritte abfiltriert. Das abgefüllte $Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ wurde $1/2$ Stde. bei Raumtemperatur/0.0001 Torr belassen, mit trockenem Stickstoff belüftet, gut verschlossen und kühl aufbewahrt. Ausb. 97% d. Th. Gef. Co 20.8 N₂O₄ 33.1.

²²⁾ J. chem. Soc. [London] 1959, 338.

²³⁾ B. J. HATHAWAY, D. G. HOLAH und M. HUDSON, J. chem. Soc. [London] 1963, 4586.

²⁴⁾ G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band I, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960.

3) *Darstellung von Mn(NO₃)₂·N₂O₄:* Die Verbindung wurde analog Co(NO₃)₂·N₂O₄ aus wasserfreiem *Mangan(II)-chlorid* (oder -bromid) und N₂O₅ bzw. CINO₃ hergestellt. Da sich Mn(NO₃)₂·N₂O₄ bereits bei Raumtemperatur unter Abgabe von NO₂ zersetzt, war es nicht analysenrein erhältlich. Ausb. 85% d. Th.

4) *Darstellung von Co(NO₃)₂:* Co(NO₃)₂·N₂O₄ wurde in ein gut getrocknetes, mit Stickstoff gespültes Zersetzungsgefäß gebracht und dieses an der Quecksilberpumpe evakuiert. (Es empfiehlt sich, über dem Zersetzungsgefäß eine Fritte anzubringen, da die Substanz bei der N₂O₄-Abspaltung sehr stark zerstäubt.) Die Abspaltung von N₂O₄ aus Co(NO₃)₂·N₂O₄ begann bei 0.0001 Torr/45°. Die Temperatur wurde im Verlaufe von 4–6 Stdn. auf 120° gesteigert und 2 Stdn. auf dieser Höhe gehalten. Aufhören der NO₂-Entwicklung zeigte das Ende der Zers. an. Ausb. 98% d. Th.

Kobalt wurde komplexometrisch mit Murexid als Indikator bestimmt. *Nitrat* wurde mit Nitron gefällt und ausgewogen.



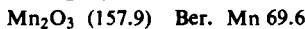
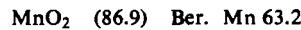
5) *Darstellung von Mn(NO₃)₂:* Mn(NO₃)₂·N₂O₄ wurde in ein Zersetzungsgefäß gebracht und dieses vorsichtig (mit zwischengeschalteter Fritte) auf 0.0001 Torr evakuiert. Mit einem Ölbad wurde im Verlaufe von 4–6 Stdn. auf 90° erhitzt und 2 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. Ausb. 96% d. Th.



6) *Zersetzung von Co(NO₃)₂ zu Co₃O₄:* Co(NO₃)₂ wurde in einen trockenen Kolben gebracht und bei 0.0001 Torr im elektrischen Ofen erhitzt. Bei 160° begann die NO₂-Entwicklung. Die Temperatur wurde im Verlaufe von 8 Stdn. auf 250° gesteigert (bei 180° verließ die Zers. sehr heftig). Um ein nitratfreies Produkt zu erhalten, mußte man die Temperatur etwa 5 Stdn. auf 250° belassen. Co₃O₄ wurde durch Analyse und eine Debye-Scherrer-Aufnahme identifiziert.



7) *Zersetzung von Mn(NO₃)₂:* Die Abbaureaktion setzte bei 170°/0.0001 Torr ein. Im Verlaufe von 17 Stdn. wurde die Temperatur auf 250° gesteigert und das tiefschwarze Oxid anschließend 12 Stdn. bei 250° getempert. Das Produkt war nicht kristallin zu erhalten. Die Oxydationsstufe der Verbindung wurde jodometrisch bestimmt.



Die Oxydationsstufe entspricht der Formel MnO_{1.655}.

8) *Debye-Scherrer-Aufnahmen*

Mn(NO₃)₂: FeK α_1 -Strahlung, Manganfilter, 30 KV, 18 mA in 0.3 mm Lindemann-Röhrchen bei 4–6 Stdn. Belichtungszeit.

Co(NO₃)₂: CoK α_1 -Strahlung, Eisenfilter, 30 KV, 15–18 mA in 0.5 mm Lindemann-Röhrchen bei 2–3 Stdn. Belichtungszeit.

Co₃O₄: CoK α_1 -Strahlung, Eisenfilter, 20–30 KV, 15–18 mA in 0.5 mm Lindemann-Röhrchen bei 3–4 Stdn. Belichtungszeit.

9) *IR-Spektren:* Alle Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Mod. 21, aufgenommen. Die Substanzen wurden in Nujol oder Hostaflonöl fein verrieben und zwischen NaCl- bzw. CsBr-Scheiben gebracht. Da die Verbindungen sehr hygroskopisch sind und teilweise die NaCl-Scheiben angreifen, mußte sehr rasch gearbeitet werden.

10) *Magnetische Messungen:* Die magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen wurden nach der Gouy-Methode bestimmt.

Für $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ ergaben sich:

$\chi_{\text{mol}} = 0.990 \cdot 10^{-2}$ bei 22° ; $\chi_{\text{mol}} = 1.375 \cdot 10^{-2}$ bei -78° ; $\chi_{\text{mol}} = 2.640 \cdot 10^{-2}$ bei -183° .

Die Suszeptibilitätswerte enthalten eine diamagnetische Korrektur für die Anionen²⁵⁾. Dabei haben wir für NO^{\oplus} den diamagnetischen Wert des N_2 -Moleküls eingesetzt, der sicher nur geringfügig von dem des Nitrosyl-Kations abweichen wird.

Für $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ergaben sich die korrigierten, molaren magnetischen Suszeptibilitäten:

$\chi_{\text{mol}} = 1.209 \cdot 10^{-2}$ bei 21° ; $\chi_{\text{mol}} = 1.755 \cdot 10^{-2}$ bei -78° ; $\chi_{\text{mol}} = 3.501 \cdot 10^{-2}$ bei -183° .

Für $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ergaben sich die korrigierten, molaren magnetischen Suszeptibilitäten:

$\chi_{\text{mol}} = 0.973 \cdot 10^{-2}$ bei 21° ; $\chi_{\text{mol}} = 1.510 \cdot 10^{-2}$ bei -78° ; $\chi_{\text{mol}} = 3.011 \cdot 10^{-2}$ bei -183° .

²⁵⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Band I, 1. Teil, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950.