

KURT DEHNICKE und JOACHIM STRÄHLE<sup>1)</sup>

## 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  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  mit Chlornitrat oder Distickstoffpentoxid liefert die entsprechenden Nitrate als  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Addukte, deren vorsichtige thermische Zersetzung die solvatfreien Nitrate  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  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  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  nach Aussage des IR-Spektrums homöopolare Bindungsanteile diskutiert werden. Die Nitrate zersetzen sich bei  $180^\circ$  unter Abspaltung von  $\text{NO}_2$  und Sauerstoff, wobei die Oxide  $\text{MnO}_{1.655}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entstehen.

Zur Darstellung solvatfreier Schwermetallnitrate eignen sich Verfahren, die erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit bekanntgeworden sind. M. SCHMEISSER<sup>2)</sup> setzte wasserfreie Chloride mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  um (s. Gl. (1)). Dieses Verfahren diente zur Darstellung von  $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{SbO}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ <sup>2)</sup>. Gelegentlich läßt sich dabei  $\text{N}_2\text{O}_5$  durch das reaktionsfähigere Chlornitrat ersetzen, dessen flüssiger Aggregatzustand ein Lösungsmittel entbehrlich macht<sup>3)</sup> (s. Gl. (2)).

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

Nach C. C. ADDISON und B. J. HATHAWAY<sup>5)</sup> reagieren fein gepulverte Metalle in Essigsäure-äthylester mit überschüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu den entsprechenden wasserfreien Nitraten (s. Gl. (3)). Dabei entstehen die Nitrate vielfach als  $\text{N}_2\text{O}_4$ -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 geeignet<sup>5-7)</sup>. Auch manche wasserfreien Metallchloride reagieren nach Gl. (4) mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  in Essigsäure-äthylester unter Bildung von Nitraten<sup>8,9)</sup>.

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

2) Angew. Chem. 67, 494 [1955].

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

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

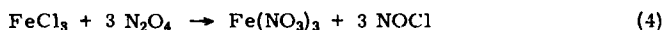
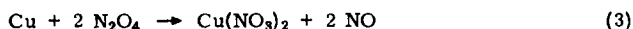
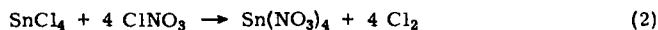
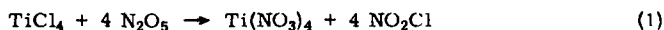
5) Proc. chem. Soc. [London] 1957, 19; J. chem. Soc. [London] 1958, 3099.

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.

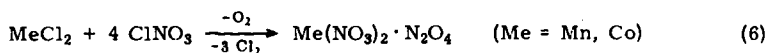
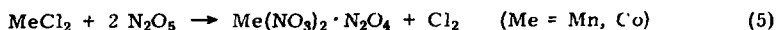


Mit Hilfe dieser Reaktion stellten H. REIHLEN und A. HAKE bereits 1927 Titanatetranitrat her<sup>10)</sup>.

Da die Nitrate von  $\text{Mn}^{\text{II}}$  und  $\text{Co}^{\text{II}}$  in der Literatur zwar erwähnt werden<sup>6,7)</sup>, ihre Darstellung und Eigenschaften jedoch nicht näher beschrieben sind, geschieht dies in der vorliegenden Arbeit. Nach unseren bisherigen guten präparativen Erfahrungen mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{ClNO}_3$ <sup>11)</sup> wird diesen Verfahren der Vorzug gegeben.

*Darstellung und Eigenschaften von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$*

Durch Einwirkung von überschüssigem  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf die in  $\text{CCl}_4$  suspendierten wasserfreien Chloride  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  entstehen in mehrstündiger Reaktion nach Gleichung (5) die  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Addukte von Mangan(II)- und Kobalt(II)-nitrat. Die lange Reaktionsdauer ist durch den festen Aggregatzustand der Reaktionspartner bestimmt. Es ist deshalb zweckmäßig,  $\text{N}_2\text{O}_5$  durch das leicht zugängliche Chlornitrat zu ersetzen. Hierzu kondensiert man zunächst auf die vorgelegten Chloride  $\text{N}_2\text{O}_5$  und anschließend  $\text{Cl}_2\text{O}$ , das durch Leiten von Chlor über  $\text{HgO}$  leicht erhältlich ist. Bei  $-78^\circ$  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  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$  entsteht (s. Gl. (6)).



$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  ist eine blaß bräunliche Substanz, die bereits bei Raumtemperatur beträchtliche Mengen  $\text{NO}_2$  abgibt. Die Verbindung war aus diesem Grund nicht analysenrein erhältlich. Bei  $45^\circ$  zersetzt sich die Substanz lebhaft unter  $\text{NO}_2$ -Abspaltung, wobei farbloses  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  entsteht.  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  ist ungewöhnlich hygroskopisch 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  $\text{N}_2\text{O}_4$  zurückgeführt werden kann. Die röntgenamorphe Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln, wie  $\text{CCl}_4$ , unlöslich, in Dioxan, Tetrahydrofuran und Acetonitril leichtlöslich.

<sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. **452**, 47 [1927].

<sup>11)</sup> 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  $45^\circ$  Abspaltung von  $\text{NO}_2$ , 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  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ <sup>12)</sup>,  $\text{N}_2\text{O}_4$ <sup>13)</sup> und  $\text{CaCO}_3$ <sup>12)</sup> sowie mit den Frequenzen einer chelatgebundenen Carbonatogruppe im Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^\oplus\text{J}^\ominus$ <sup>14)</sup> verglichen.

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

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaNO}_3$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{CaCO}_3$	$\begin{array}{c} \text{—O—C=O} \\ \text{—O—} \end{array}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^\oplus\text{J}^\ominus$
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  $\text{NO}^\oplus$  zugeordnet werden. D. W. A. SHARP und J. THORLEY<sup>15)</sup> geben für die Absorption des  $\text{NO}^\oplus$ -Ions in verschiedenen Verbindungen den Bereich von  $2150\text{—}2400/\text{cm}$  an. Danach läßt sich für  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  die Struktur eines Nitrosyl-trinitratocobalts vorschlagen. In einem derartigen Komplex muß die Nitratogruppe als zweizähliger Ligand auftreten. Für eine solche Gruppierung (Symmetrie  $\text{C}_{2v}$ ) sind drei Valenzschwingungen zu erwarten, deren ungefähre Frequenzbereich in Tab. 2 dem einer  $\text{—O—NO}_2$ -Gruppierung (in Methylnitrat<sup>16)</sup>) und dem des Nitrat-Ions gegenübergestellt ist.

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

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

<sup>14)</sup> W. WIDMAIER, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

<sup>15)</sup> J. chem. Soc. [London] 1963, 3557.

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

Tab. 2. Valenzschwingungen (cm<sup>-1</sup>) verschiedener NO<sub>3</sub>-Gruppen

Klasse	Typ	$\begin{array}{c} \text{--O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{--O} \end{array} \text{N=O}$ (Erwartung)	$\text{--O--N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	Klasse	Typ	NO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>
A <sub>1</sub>	ν NO	1800	854			
B <sub>1</sub>	ν <sub>as</sub> $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	1300	1672	E'	ν <sub>as</sub> NO <sub>3</sub>	1387
A <sub>1</sub>	ν <sub>s</sub> $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	800	1287	A' <sub>1</sub>	ν <sub>s</sub> NO <sub>3</sub>	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/cm<sup>17</sup>) vergleichbar ist. Eine solche Bande wird im IR-Spektrum von Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei 1807/cm gefunden. Die *asymmetrische* NO<sub>2</sub>-Valenzschwingung der Klasse B<sub>1</sub> sollte für das Chelat tiefer liegen als für die Gruppe  $\text{--O--N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ , 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<sub>2</sub>-Valenzschwingung der Klasse A<sub>1</sub>, die in der --O--NO<sub>2</sub>-Gruppe bei 1287/cm gefunden wird, im Nitrat-Ion bei 1069/cm (A'<sub>1</sub>) 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 A<sub>1</sub> auftreten sollte. Darüber hinaus müßte die Chelatgruppe  $\begin{array}{c} \text{--O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{--O} \end{array} \text{N=O}$  mit einer Chelatgruppierung des Carbonats  $\begin{array}{c} \text{--O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{--O} \end{array} \text{C=O}$  vergleichbar sein. In dem von J. GOUBEAU und W. WIDMAIER<sup>14</sup>) untersuchten Carbonatokomplex [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>⊖</sup>J<sup>⊖</sup> fungiert das Carbonat als zweizähliger Ligand. In Tab. 3 werden die entsprechenden Frequenzen gegenübergestellt.

Tab. 3. Valenzschwingungen (cm<sup>-1</sup>) chelatartiger NO<sub>3</sub>- und CO<sub>3</sub>-Gruppen

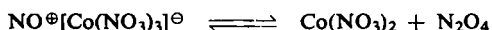
Klasse	Typ (X = N, C)	$\begin{array}{c} \text{--O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{--O} \end{array} \text{N=O}$	$\begin{array}{c} \text{--O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{--O} \end{array} \text{C=O}$
A <sub>1</sub>	ν X=O	1807	1654
B <sub>1</sub>	ν <sub>as</sub> $\text{X} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	1365	1261
A <sub>1</sub>	ν <sub>s</sub> $\text{X} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	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. WIDMAIER<sup>14</sup>) nur 1.82 beträgt. Im NO<sub>3</sub>-Chelat

<sup>17</sup>) 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* NO<sub>2</sub>-Valenzschwingung beträchtlich tiefer liegt als die CO<sub>2</sub>-Valenzschwingung, können hierfür auch Kopplungen der beiden gleichrassigen Schwingungen verantwortlich sein. Die *asymmetrische* NO<sub>2</sub>-Valenzschwingung der Nitratogruppe liegt mit 1365/cm um rund 100/cm höher als  $\nu_{as}$  CO<sub>2</sub> der Carbonatogruppe. 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 Nitratogruppe müssen zudem die unterschiedlichen Stabilitätsverhältnisse berücksichtigt werden. Nitrosyl-trinitratocobaltat neigt bereits bei Raumtemperatur zur Abspaltung von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ein reversibler Vorgang, der folgendermaßen zu formulieren ist:



Dieses Gleichgewicht wird durch das IR-Spektrum bestätigt. Man findet nämlich die stärksten Absorptionen von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als schwache Banden dem Spektrum von NO<sup>+</sup>[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> überlagert (s. Tab. 1). In Tab. 4 sind die Valenzschwingungen des Nitrosyl-trinitratocobaltats zugeordnet.

Tab. 4. IR-Spektrum und Zuordnung von NO<sup>+</sup>[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>−</sup>

Symmetrie	Frequenz (cm <sup>−1</sup> )	Intensität	Klasse	Typ
	742	st	A <sub>1</sub>	$\nu_s \text{ N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$
C <sub>2v</sub>	1365	sst	B <sub>1</sub>	$\nu_{as} \text{ N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$
	1807	m	A <sub>1</sub>	$\nu \text{ N}=\text{O}$
C <sub>∞v</sub>	2250	m	Σ <sup>⊕</sup>	$\nu (\text{N} \equiv \text{O})^\oplus$

Solche Strukturvorschläge für Addukte aus Nitraten und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sind in der Literatur bereits gemacht worden, z. B. für die entsprechende Kupferverbindung<sup>18)</sup>.

#### Magnetische Messungen am Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Die magnetischen Messungen wurden nach der GOUY-Methode ausgeführt und ergaben für Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ein magnetisches Moment von 5.19 B. M. Die Verbindung erfüllt das CURIE-WEISS-Gesetz mit Θ = −42°. Dies entspricht dem Wert, der für ein weitgehend ungestörtes Co<sup>II</sup>-Ion mit oktaedrischer Umgebung zu erwarten ist<sup>19,20)</sup>.

#### Darstellung und Eigenschaften von Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Zur Darstellung der beiden solvatfreien Nitrats erwärmt man die entsprechenden N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Addukte langsam im Vakuum, wobei man bei der Manganverbindung bis 90°, bei der Kobaltverbindung bis 120° geht. Das farblose, hygroskopische Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> löst sich leicht in Wasser, Dioxan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. In POCl<sub>3</sub> und

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

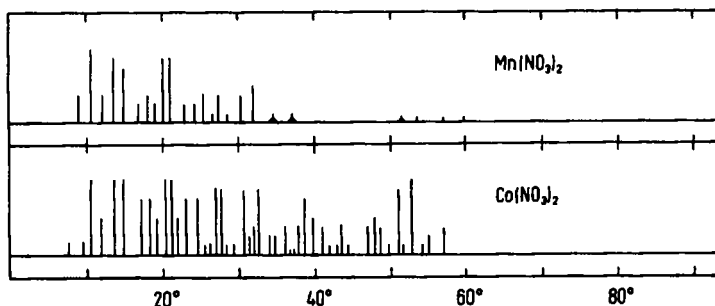
<sup>19)</sup> N. ELLIOT, J. chem. Physics 21, 890 [1953].

<sup>20)</sup> P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publishers, Inc., New York 1956.

Nitromethan ist die Löslichkeit sehr gering. Bei  $180^\circ$  zersetzt sich Mangan(II)-nitrat unter Abspaltung von  $\text{NO}_2$  und Sauerstoff. Als Rückstand verbleibt ein röntgen-amorphes Oxid der Zusammensetzung  $\text{MnO}_{1.655}$ .

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ist pastellrot und längst nicht so hygroskopisch wie das entsprechende  $\text{N}_2\text{O}_4$ -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  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^{21)}$ . 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  $180^\circ$  unter Abspaltung von  $\text{NO}_2$  und Sauerstoff, wobei  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zurückbleibt. Das Oxid wurde durch Analyse und eine Debye-Scherrer-Aufnahme identifiziert.



Strichdiagramme der Debye-Scherrer-Aufnahmen von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

#### IR-Spektren von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

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 Alkalinitraten<sup>12)</sup> zeigt, daß die Nitrate von  $\text{Mn}^{\text{II}}$  und  $\text{Co}^{\text{II}}$  zumindest sehr weitgehend ionogenen Charakter besitzen. Die Aufspaltung der  $\text{NO}_3$ -Deformationsschwingung und der  $\text{NO}_3$ -Pendelschwingung läßt sich dabei als Gittereffekt deuten.

Tab. 5. IR-Spektren von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$		Klasse	Typ
Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensität	Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensität		
752	m	735 } 765 }	ss m	$E'$	$\rho$ planar
800 } 834 }	s m	794 } 800 }	s m		
1030	ss	1049	ss	$A'_1$	$\nu_s \text{ NO}_3$
1365	ss	1363 } 1430 }	ss m	$E'$	$\nu_{as} \text{ NO}_3$
1600	ss	1605	ss		

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,  $\Theta$  beträgt dabei  $-14^\circ$ . Für fünf ungepaarte Elektronen wären 5.92 B. M. zu erwarten. Nach P. W. SELWOOD<sup>20)</sup> 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. NYHOLM<sup>22)</sup> Werte zwischen 4.70 und 4.90 B. M., bei verhältnismäßig kleinen  $\Theta$ -Werten angegeben. Andere Autoren<sup>23)</sup> 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 Kühlfalle mit 3 Schliffansätzen, versehen mit einem KPG-Rührer, einem Übergangsstück zum  $N_2O_5$ -Entwicklungskolben 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  $-78^\circ$  wurde  $N_2O_5$ <sup>24)</sup> im Überschuß einsublimiert, die Apparatur aus dem Kältebad genommen und das Reaktionsgemisch mit 40 ccm trockenem, frisch dest. Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Suspension wurde 12 Std. 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<sub>3</sub> vorgelegt und der Überschuß jodometrisch zurücktitriert.

$Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$  (274.9) Ber. Co 21.4  $N_2O_4$  33.5 Gef. Co 21.4  $N_2O_4$  34.3

2) *Darstellung von  $Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$  aus  $CoCl_2$  und  $ClNO_3$* : In einer trockenen Kühlfalle wurde etwa 1 g wasserfreies Kobalt(II)-chlorid (oder -bromid) vorgelegt. Nachdem die Apparatur auf  $-78^\circ$  abgekühlt war, wurden zunächst 2 g  $N_2O_5$ <sup>24)</sup> einsublimiert und anschließend 1.5 g  $Cl_2O$ <sup>24)</sup> aufkondensiert. Die mit einem  $P_4O_{10}$ -Trockenrohr abgeschlossene Reaktionsapparatur ließ man unter gelegentlichem, sehr vorsichtigem Schütteln 1 Tag bei  $-78^\circ$  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  $\frac{1}{2}$  Stde. bei Raumtemperatur/0.0001 Torr belassen, mit trockenem Stickstoff belüftet, gut verschlossen und kühl aufbewahrt. Ausb. 97% d. Th. Gef. Co 20.8  $N_2O_4$  33.1.

<sup>22)</sup> J. chem. Soc. [London] 1959, 338.

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

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

3) *Darstellung von  $Mn(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$* : Die Verbindung wurde analog  $Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$  aus wasserfreiem *Mangan(II)-chlorid* (oder -bromid) und  $N_2O_5$  bzw.  $ClNO_3$  hergestellt. Da sich  $Mn(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$  bereits bei Raumtemperatur unter Abgabe von  $NO_2$  zersetzt, war es nicht analysenrein erhältlich. Ausb. 85 % d. Th.

4) *Darstellung von  $Co(NO_3)_2$* :  $Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$  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  $N_2O_4$ -Abspaltung sehr stark zerstäubt.) Die Abspaltung von  $N_2O_4$  aus  $Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$  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  $NO_2$ -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.

$Co(NO_3)_2$  (183.0) Ber. Co 32.3  $NO_3^\ominus$  67.7 Gef. Co 31.5  $NO_3^\ominus$  67.3

5) *Darstellung von  $Mn(NO_3)_2$* :  $Mn(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$  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.

$Mn(NO_3)_2$  (179.0) Ber. Mn 30.75  $NO_3^\ominus$  69.25 Gef. Mn 30.9  $NO_3^\ominus$  68.8

6) *Zersetzung von  $Co(NO_3)_2$  zu  $Co_3O_4$* :  $Co(NO_3)_2$  wurde in einen trockenen Kolben gebracht und bei 0.0001 Torr im elektrischen Ofen erhitzt. Bei 160° begann die  $NO_2$ -Entwicklung. Die Temperatur wurde im Verlaufe von 8 Stdn. auf 250° gesteigert (bei 180° verlief die Zers. sehr heftig). Um ein nitratfreies Produkt zu erhalten, mußte man die Temperatur etwa 5 Stdn. auf 250° belassen.  $Co_3O_4$  wurde durch Analyse und eine Debye-Scherrer-Aufnahme identifiziert.

$Co_3O_4$  (240.8) Ber. Co 73.5 Gef. Co 71.5

7) *Zersetzung von  $Mn(NO_3)_2$* : 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.

$MnO_2$  (86.9) Ber. Mn 63.2

$Mn_2O_3$  (157.9) Ber. Mn 69.6

Gef. Mn 64.1

Die Oxydationsstufe entspricht der Formel  $MnO_{1.655}$ .

#### 8) *Debye-Scherrer-Aufnahmen*

$Mn(NO_3)_2$ :  $FeK\alpha_1$ -Strahlung, Manganfilter, 30 KV, 18 mA in 0.3 mm Lindemann-Röhrchen bei 4–6 Stdn. Belichtungszeit.

$Co(NO_3)_2$ :  $CoK\alpha_1$ -Strahlung, Eisenfilter, 30 KV, 15–18 mA in 0.5 mm Lindemann-Röhrchen bei 2–3 Stdn. Belichtungszeit.

$Co_3O_4$ :  $CoK\alpha_1$ -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  $22^\circ$ ;  $\chi_{\text{mol}} = 1.375 \cdot 10^{-2}$  bei  $-78^\circ$ ;  $\chi_{\text{mol}} = 2.640 \cdot 10^{-2}$  bei  $-183^\circ$ .

Die Suszeptibilitätswerte enthalten eine diamagnetische Korrektur für die Anionen<sup>25)</sup>. Dabei haben wir für  $\text{NO}^\oplus$  den diamagnetischen Wert des  $\text{N}_2$ -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  $21^\circ$ ;  $\chi_{\text{mol}} = 1.755 \cdot 10^{-2}$  bei  $-78^\circ$ ;  $\chi_{\text{mol}} = 3.501 \cdot 10^{-2}$  bei  $-183^\circ$ .

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

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

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