

## 81. Untersuchungen über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff II.

von W. Feitknecht.

### Der Chemismus der Autoxydation der blauen und grünen basischen Kobalt(II)-verbindungen

bearbeitet von W. Bédert.

(15. V. 41.)

#### 1. Einleitung.

Im folgenden werden die chemischen und strukturellen Änderungen besprochen, die man beobachtet, wenn wässrige Suspensionen von blauem Kobalt(II)-hydroxyd, bzw. grünen oder blauen basischen Kobaltsalzen mit molekularem Sauerstoff behandelt werden.

Die Tatsache, dass blaues Kobalt(II)-hydroxyd durch molekularen Sauerstoff leicht oxydiert wird, ist schon von *Thénard*<sup>1)</sup> beobachtet worden, und ist öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die älteren Arbeiten finden sich in den Handbüchern von *Gmelin*<sup>2)</sup> und *Abegg*<sup>3)</sup> zusammengestellt. Die Angaben über die Farbänderungen und die Natur der Endprodukte gehen z. T. beträchtlich auseinander.

Im allgemeinen, besonders bei den älteren Autoren, herrscht darin Übereinstimmung, dass sich die Farbe von Tiefblau über Reingrün und Olivgrün nach Braun bis Braunschwarz verschiebt. Einige neuere Forscher, so *Stillwell*<sup>4)</sup>, *Weiser* und *Milligan*<sup>5)</sup> und *Herman*<sup>6)</sup> dagegen geben an, dass bei einem Überschuss von Kobaltsalz das nur zweiwertiges Kobalt enthaltende Ausgangshydroxyd schon grün gefärbt sei. Die sich widersprechenden Angaben hinsichtlich der Farbe des Ausgangsmaterials konnten kürzlich wie folgt abgeklärt werden<sup>7)</sup>.

Reines  $\alpha$ -Kobalt(II)-hydroxyd ist stets intensiv dunkelblau; die von den oben erwähnten Autoren beobachteten grünen, nicht oxydierten Niederschläge bestehen aus basischem Salz.

Das stets beobachtete grüne Zwischenprodukt scheint bis dahin nie näher untersucht worden zu sein.

Nach *Frémy*<sup>8)</sup> geht eine Suspension von blauem Kobalt(II)-hydroxyd unter einer Sauerstoffatmosphäre nach längerer Zeit in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  über. Dagegen bestätigten *Hüttig* und *Kasseler*<sup>9)</sup> röntgenographisch eine ältere Angabe von *Remele*<sup>10)</sup>, dass der bei der Oxydation

<sup>1)</sup> *Thénard*, Ann. chim. **50**, 124 (1804).

<sup>4)</sup> J. Phys. Chem. **33**, 1152 (1929).

<sup>2)</sup> 8. Aufl. S.N. **58 A**, 237 + 242 (1932).

<sup>5)</sup> J. Phys. Chem. **36**, 722 (1932).

<sup>3)</sup> Bd. IV., 3. Abt., 3. Teil, 309.

<sup>6)</sup> C. r. **202**, 419 (1936).

<sup>7)</sup> *Feitknecht* und *Fischer*, Helv. **18**, 555 (1935).

<sup>8)</sup> J. pr. **57**, 82 (1852).

<sup>9)</sup> Z. anorg. Ch. **184**, 279 (1929).

<sup>10)</sup> Z. anal. Ch. **3**, 313 (1864).

von blauem Kobalt(II)-hydroxyd mit Luft entstehende braune Bodenkörper im wesentlichen aus dem rosafarbigem Hydroxyd des zweiwertigen Kobalt besteht. Sie hielten es deshalb nicht für möglich, eine Suspension des Hydroxyd von zweiwertigem Kobalt durch molekularen Sauerstoff ganz in solches des dreiwertigen Kobalts überzuführen.

*Liévin* und *Herman*<sup>1)</sup> haben kürzlich die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme von blauem Kobalt(II)-hydroxyd gemessen und schliessen aus dieser kinetischen Untersuchung, dass der Verlauf ein komplexer ist. Sie stellten ferner fest, dass das Kobalt vollständig bis zur dreiwertigen Stufe oxydiert werden kann, aber nicht darüber hinaus.

In einer später erschienenen Arbeit<sup>2)</sup> gibt *Herman* an, dass die grüne Form des Kobalt(II)-hydroxyds durch molekularen Sauerstoff kaum oxydiert wird. Aus der Arbeitsweise von *Herman* und unsern eigenen, oben erwähnten Untersuchungen ist zu schliessen, dass *Herman* basisches Sulfat, bzw. Chlorid unter Händen hatte. Nach unseren Erfahrungen werden diese basischen Salze tatsächlich durch molekularen Sauerstoff wesentlich langsamer oxydiert als das blaue Hydroxyd.

Wir werden nach Mitteilung der eigenen Untersuchungen zeigen, wie diese sich widersprechenden Angaben miteinander in Einklang gebracht werden können. Im folgenden werden zuerst die Versuche mitgeteilt, die der Aufklärung des Chemismus der Autoxydation des blauen Hydroxyds dienen, hierauf werden die entsprechenden Untersuchungen bei den basischen Salzen besprochen.

## 2. Die Autoxydation von blauem Kobalt(II)-hydroxyd.

### a) Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten.

In den früheren Arbeiten ist wenig berücksichtigt worden, dass sich beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Suspension von frisch gefälltem Kobalt(II)-hydroxyd mehrere Reaktionen neben- und nacheinander abspielen können. Es bestehen von vornherein die folgenden Reaktionsmöglichkeiten:

1. Direkte Oxydation des blauen Hydroxyds,
2. Umwandlung von blauem in rosafarbiges Hydroxyd,
3. Oxydation des rosafarbigem Hydroxyds.

Über die zweite dieser Reaktionen war bis dahin nur bekannt, dass sie rasch verläuft und durch Fremdstoffe, gewisse Metallsalze oder höhere Alkohole und Zucker verzögert oder ganz gehemmt<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> C. r. **200**, 1474 (1935).

<sup>2)</sup> C. r. **202**, 419 (1936).

<sup>3)</sup> *Weiser* und *Milligan*, J. Phys. Chem. **36**, 277 (1932); *Feitknecht*, Z. angew. Ch. **51**, 308 (1938).

durch andere, wie überschüssige Hydroxylionen, beschleunigt werden kann. Da für die Beurteilung des ganzen Oxydationsverlaufs genauere Kenntnisse über diese Reaktion nötig waren, haben wir sie zuerst für sich unter Ausschluss von Sauerstoff näher verfolgt. Diese Untersuchungen sollen in anderem Zusammenhang ausführlicher besprochen werden; hier seien nur die im Hinblick auf den Oxydationsverlauf wichtigen Tatsachen mitgeteilt.

Die Umwandlung setzt bei 20° C gleich bei der Fällung ein, es gelingt deshalb bei dieser Temperatur überhaupt nicht, reines blaues Hydroxyd zu erhalten. Die Reaktion schreitet zunächst rasch weiter, um nachher sehr langsam abzuklingen, die Umwandlung ist nach einigen Stunden ganz beendet. Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig und wird durch Senken der Temperatur sehr beträchtlich verzögert. Deshalb gelingt es, bei 0° C bei geeignetem Arbeiten das blaue Kobalt(II)-hydroxyd rein zu erhalten. Dabei wurde so vorgegangen, dass der Niederschlag eingefroren und nachher unter Zufügen von Alkohol aufgetaut und möglichst rasch isoliert und getrocknet wurde.

Die Umwandlung erfolgt zweiphasig. Das rosafarbige Hydroxyd bildet von vornherein Teilchen, die ein gutes Reflexionsvermögen für Röntgenstrahlen zeigen und deshalb schon in verhältnismässig kleiner Menge röntgenographisch festgestellt werden können.

Die Angaben über die Beschleunigung der Reaktion durch Hydroxylionen und ihre Hemmung durch höhere Alkohole und Zucker konnten bestätigt werden. Durch Glucose geschütztes Hydroxyd verhält sich beim Oxydieren anders, so dass es in einem besonderen Abschnitt besprochen werden soll.

Nach den Ergebnissen der Versuche von *Remelé*, sowie *Hüttig* und *Kasseler*<sup>1)</sup> wird das rosafarbige Hydroxyd durch molekularen Sauerstoff nur sehr langsam und nicht vollständig oxydiert. Wir fanden, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion sehr stark von der Form des Ausgangsmaterials abhängt. Wird durch junges aktives Hydroxyd rasch molekularer Sauerstoff geleitet, so ist nach mehreren Stunden (ungefähr 8) die Überführung in die dreiwertige Stufe praktisch vollständig. Bei langsameren Durchleiten von Sauerstoff oder Luft ist tatsächlich auch nach einigen Tagen die Oxydation noch sehr unvollkommen, wahrscheinlich weil unter diesen Bedingungen das Hydroxyd des zweiwertigen Kobalts durch Alterung stark inaktiviert wird. Wir haben diese Reaktion nicht weiter untersucht.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass der Temperaturkoeffizient für die Reaktion 2, Umwandlung in rosafarbiges Hydroxyd, wesentlich grösser ist als für die Reaktion 1, die direkte Oxydation des blauen Hydroxyds. Zudem ergab sich, dass schon durch eine nur

---

<sup>1)</sup> l. c.

geringfügige Oxydation die Reaktion 2 verlangsamt wird. Aus diesen Gründen gelingt es, bei 0° C die Reaktion 2, und demnach auch 3, auszuschalten und Reaktion 1 für sich allein zu untersuchen.

b) Die Oxydation des blauen Hydroxyds bei 0° C.

Der Verlauf der Autoxydation des blauen Hydroxyds wurde einerseits durch Verfolgung der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme und nebstdem in Parallelversuchen durch die röntgenographische Untersuchung der Präparate verfolgt.

Dabei wurde wie folgt vorgegangen. 20 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Lösungen von Kobalt(II)-chlorid von 0° C wurden mit Sauerstoff gesättigt, und während ein rascher Sauerstoffstrom durchperlte, langsam mit 0,2-n. eisgekühlter Lauge gefällt, und zwar wurde ein Laugenüberschuss von 5 % verwendet. Dieses Vorgehen hatte zur Folge, dass von vornherein ein schon z. T. oxydiertes Hydroxyd ausfiel, was den Vorteil hatte, dass die Verhinderung der Umwandlung in rosafarbiges gewährleistet war.

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme wurde so gemessen, dass nach bestimmten Zeiten der Sauerstoffstrom unterbrochen und der Sauerstoff rasch durch Stickstoff aus dem Reaktionsgefäß verdrängt wurde. Hierauf wurde zum Reaktionsgemisch Kaliumjodidlösung im Überschuss gegeben und mit Salzsäure angesäuert. Nach Beendigung der Jodausscheidung wurde dieses mit Thiosulfat zurücktitriert.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs untersucht. Es zeigte sich, dass erstere sehr rasch einem Grenzwert zustrebt. Alle weiteren Versuche wurden mit einer Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt, bei der diese keinen Einfluss mehr auf die Geschwindigkeit der Oxydation hatte.

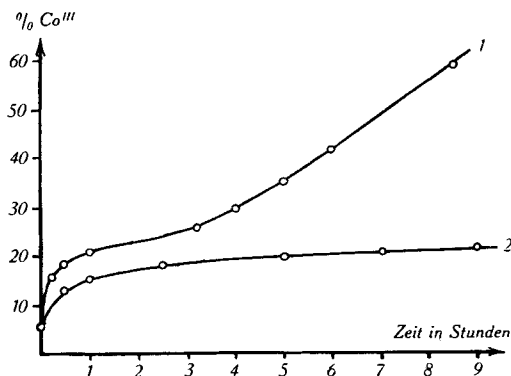


Fig. 1.

Geschwindigkeit der Oxydation von blauem Kobalhydroxyd,  
1. ungeschützt 0° C, 2. mit Glucose geschützt 25° C.

Die Resultate der Geschwindigkeitsmessungen sind in Kurve 1 der Fig. 1 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate ist der Gehalt an dreiwertigem in Prozenten des gesamten Kobalts aufgetragen. Wie man sieht, ist nach Beendigung der Fällung schon ungefähr 9 % des Kobalts oxydiert und die Oxydation geht zunächst rasch weiter. Nach einer Stunde sind rund 20 % oxydiert, und nun tritt eine starke Verlangsamung der Reaktion ein, die nach etwa 3 Stunden wieder rascher wird und einen annähernd geradlinigen Verlauf annimmt. Da wir uns mehr für die ersten Stadien interessierten, haben wir die Oxydationsgeschwindigkeit nicht bis zum Ende verfolgt.

Das durch Fällen sauerstofffreier Kobalt(II)-chloridlösung mit überschüssiger Lauge bei 0° C entstehende, blaue Hydroxyd gibt, wie schon früher mitgeteilt<sup>1)</sup>, ein Röntgendiagramm, das nur die beiden Interferenzen 100 und 110 aufweist (Fig. 2 a), und die Konstitution



besitzt mit geordneten, aber parallel verschobenen Hauptschichten mit schwankendem Abstand und ungeordneten Zwischenschichten.

Bei rascher Oxydation oder beim Fällen unter Sauerstoffeinleiten entsteht ein blaugrünes Produkt, dessen Röntgendiagramm auch noch die Basisreflexe 001 und 002 enthält. Bei weiterer Oxydation treten neue Reflexe hinzu, die Pyramidenflächen zugeordnet werden können (Fig. 2 b). Nebstdem erleiden die *hko*-Reflexe eine geringe Verschiebung nach aussen, was auf eine Verringerung des Abstandes *a* hinweist. Aus der Tabelle 1 ist diese allmählich fortschreitende Gitterkontraktion in der *a*-Richtung deutlich zu sehen, in der *c*-Richtung konnte keine entsprechende Änderung festgestellt werden.

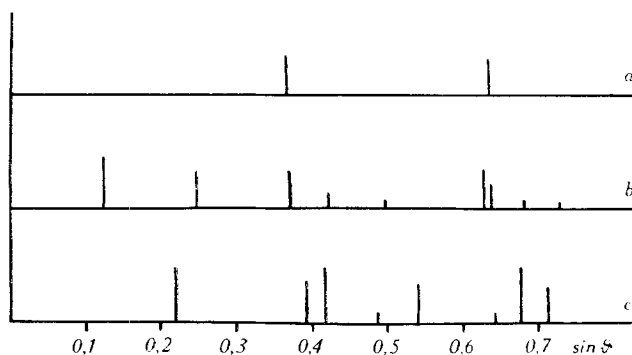


Fig. 2.

Röntgendiagramme (Fe K $\alpha$ ) von a) blauem Kobalthydroxyd, b) grünem Kobalthydroxyd, c) CoO(OH). (Die Linienverbreiterungen sind auf den Strichzeichnungen nicht wiedergegeben.)

<sup>1)</sup> Feitknecht, Helv. 21, 766 (1938).

Tabelle 1.

Änderungen der Gitterdimensionen bei der Oxydation von blauem Kobalt (II)-hydroxyd.

Dauer der Oxydation	3-wert. Co %	<i>a</i>	<i>c</i>
nicht oxydiert . . . . .		3,09	schwankend
unter O <sub>2</sub> -Einleiten gefällt . . .	9	3,09	7,8
24' oxydiert . . . . .	16	3,07	7,8
1 h oxydiert . . . . .	20,5	3,06	7,8
3 h oxydiert . . . . .	25,5	3,06	7,8

Nach etwa 4 Stunden treten auf den Diagrammen neue Reflexe auf, die mit der Zeit intensiver werden, während die ursprünglich vorhandenen schwächer werden und schliesslich ganz verschwinden. Das dunkelbraune Endprodukt weist ein neues Diagramm auf (Fig. 2 *c*).

Die kinetische und röntgenographische Verfolgung des Oxydationsverlaufs ergeben also, dass zuerst eine Zwischenverbindung entsteht, die seinerzeit als „grünes Kobalhydroxyd“ bezeichnet wurde<sup>1)</sup> und bei der auf vier Molekeln Hydroxyd des zweiwertigen eine Molekel Hydroxyd des dreiwertigen Kobalts kommt.

Aus den Röntgenaufnahmen folgt, dass der Übergang vom blauen zum grünen Kobalhydroxyd kontinuierlich und einphasig verläuft. Zuerst wird der Abstand der Hauptschichten konstant, dann verringert sich der Abstand *a* der Kobaltatome in den Hauptschichten allmählich um einen kleinen Betrag und zugleich verschieben sich die Hauptschichten zu rhomboedrischer Anordnung.

Aus dem in erster Stufe erreichten Oxydationsgrad ist zu schliessen, dass hierbei nur das Hydroxyd der Zwischenschicht oxydiert wird; der einphasige Verlauf der Reaktion ist dadurch ermöglicht, dass in der Zwischenschicht zweiwertiges Kobalt durch dreiwertiges kontinuierlich ersetzbar ist, und in den Zwischenformen beide Wertigkeitsstufen statistisch verteilt vorliegen. Die Zunahme der Menge von dreiwertigem Kobalt bedingt die erwähnte Ordnung des Gitters.

### c) Das grüne Kobalhydroxyd.

Die Konstitution des grünen Kobalhydroxyds ergibt sich aus seiner Bildung und auf Grund des Röntgendiagramms. Aus letzterem ist zu schliessen, dass es mit dem grünen basischen Chlorid isomorph ist, so dass es naheliegt, die Konstitutionsformel



anzunehmen.

<sup>1)</sup> Feitknecht, Z. angew. Ch. **52**, 202 (1939).

Die Reflexe der Röntgendiagramme (Fig. 2b) des nach oben angegebenen Methode hergestellten grünen Hydroxyds sind stets verbreitert, besonders die Basis- und Pyramidenreflexe. Die letzteren sind zudem stark abgeschwächt. Daraus ist zu schliessen, dass die Präparate hochdispers sind mit stark fehlgeordneten Teilchen, vor allem sind wohl die Hauptschichten noch nicht vollständig zurechtgerückt<sup>1)</sup>.

Das grüne Kobalthydroxyd ist ähnlich wie das blaue unbeständig. In Wasser suspendiert, zerfällt es im Laufe eines Tages, wobei sich das rosafarbige Hydroxyd des zweiwertigen und nebstdem wahrscheinlich das des dreiwertigen Kobalts bildet. In getrocknetem Zustande bleibt es längere Zeit unverändert.

Es kann aber auch in wässriger Suspension durch Zugabe von Zuckern oder höheren Alkoholen stabilisiert werden, und ist dann so unbegrenzt lange haltbar. Durch die gleichen Stoffe wird es auch vor der Weiteroxydation zum dunkelbraunen Kobalt-(III)-hydroxyd geschützt.

Die Oxydation von blauem Hydroxyd, das aus einer glucosehaltigen Kobaltchloridlösung gefällt wurde, verläuft demnach anders als die von reinem. Kurve 2 der Fig. 1 gibt den Verlauf in diesem Falle wieder. Wie man sieht, ist schon die Anfangsgeschwindigkeit kleiner, Glucose vermag also auch die erste Stufe zu verzögern. Die Reaktion kommt, wenn ungefähr 20 % des Kobalthydroxyds oxydiert ist, fast ganz zum Stillstand, also dann, wenn sich nach der oben entwickelten Vorstellung das in der Zwischenschicht eingelagerte Hydroxyd oxydiert hat. Die Sauerstoffaufnahme nimmt auch bei höherer Temperatur einen ganz ähnlichen Verlauf. Die Röntgendiagramme sind identisch mit denen von ungeschütztem grünen Hydroxyd.

Es ist nun auffallend, dass die Oxydation, wenn die Zusammensetzung  $4\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $1\text{CoO}(\text{OH})$  erreicht ist, nicht ganz aufhört, sondern noch sehr langsam weitergeht. Bei einer bei  $25^\circ\text{C}$  während 55 Stunden oxydierten Probe wurde im gesamten 23,6 % des zweiwertigen Kobalts oxydiert.

Dieser, den theoretisch erwarteten Wert an dreiwertigem Kobalt übersteigende Betrag kann verschiedene Ursachen haben. Zunächst ist es beim unvollkommenen Bau des blauen und grünen Hydroxyds möglich, dass die Menge an amorphem Hydroxyd in den Zwischenschichten nicht genau den theoretischen Wert besitzt. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass auch ein kleiner Bruchteil des Kobalthydroxyds der Hauptschichten oxydiert wird, und in diesen dann ein Teil des  $\text{Co}(\text{OH})_2$  isomorph durch  $\text{CoO}(\text{OH})$  ersetzt ist. Anderweitige Erfahrungen sprechen sehr für die zweite Möglichkeit.

<sup>1)</sup> Feitknecht, Koll. Z. **92**, 257 und **93**, 66 (1940).

d) Das Endprodukt der Oxydation von blauem oder aktivem rosafarbigem Kobalthydroxyd.

Da im Schrifttum Unstimmigkeit über die Natur des Endproduktes der Oxydation von Kobalthydroxyd mit molekularem Sauerstoff herrscht, haben wir auch hierüber einige Versuche ausgeführt. Röntgenographisch wurde nachgewiesen, dass das gleiche Produkt entsteht, wenn blaues Hydroxyd direkt über das grüne in das „dunkelbraune“ übergeführt wird, wie wenn sich intermediär rosafarbiges bildet und dieses unter Vermeidung der Alterung rasch oxydiert wird. Das aktive rosafarbige geht dabei direkt in das dunkelbraune über, ohne dass die grüne Zwischenstufe entsteht. Es ist dies aus strukturellen Gründen ohne weiteres verständlich. In beiden Fällen, beim grünen wie beim aktiven rosafarbigem Hydroxyd, erfolgt die Oxydation zweiphasig, wie aus den oben mitgeteilten Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung hervorgeht.

Wir haben unser Endprodukt der Oxydation sowohl röntgenographisch wie analytisch näher zu identifizieren versucht. Das zur Analyse verwendete Präparat wurde wie folgt hergestellt:

80 cm<sup>3</sup> 0,1-m. Kobalt(II)-chloridlösung wurde bei Zimmertemperatur zuerst mit Sauerstoff gesättigt und im lebhaften Sauerstoffstrom langsam mit 83,2 cm<sup>3</sup> 0,2-n. Natronlauge gefällt und weiter rasch Sauerstoff durchgeleitet. Dem Reaktionsgemisch wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und das Fortschreiten der Oxydation röntgenographisch geprüft. Zunächst trat neben grünem, rosafarbiges und hierauf dunkelbraunes Hydroxyd auf, und schon nach 8 Stunden enthielten die Röntgendiagramme nur die Linien des letzteren. Es wurde noch während weiteren 18 Stunden Sauerstoff eingeleitet und das Präparat schliesslich während 6 Tagen unter Sauerstoff stehen gelassen, um letzte, röntgenographisch nicht nachweisbare Spuren vom Hydroxyd des zweiwertigen Kobalts zu oxydieren. Das Präparat wurde durch Zentrifugieren mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analytisch wurde das Kobalt nach einer elektrolytischen Halbmikromethode und der aktive Sauerstoff in der oben angegebenen Weise ermittelt. Als Mittel aus zwei Bestimmungen wurden die folgenden Werte erhalten:

$$\text{Kobalt} = 61,8\%. \quad \text{Aktiver Sauerstoff} = 8,12\%.$$

Nimmt man an, dass der Restbetrag aus Wasser besteht, so ergibt sich für dieses Präparat die folgende Zusammensetzung:

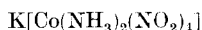
$$0,97 \text{ CoO(OH)}, \quad 0,03 \text{ Co(OH)}_2, \quad 0,18 \text{ H}_2\text{O}$$

Es liegt also zweifellos ein Kobalt(III)-hydroxyd der Zusammensetzung  $\text{CoO(OH)}$  vor, das noch geringe Mengen Wasser und zweiwertiges Hydroxyd beigemischt enthält.



Die Hydroxyde des dreiwertigen Kobalts sind vor einiger Zeit von *Hüttig* und *Kasseler*<sup>1)</sup> näher untersucht worden. Sie erhielten als einzige krystallisierte Verbindung stets ebenfalls  $\text{CoO(OH)}$  und teilten dafür auch das von ihnen erhaltene Röntgendiagramm in Form einer Strichzeichnung mit. Das von unseren Präparaten erhaltene Röntgendiagramm (vgl. Fig. 2c) erwies sich aber auch unter Berücksichtigung der verschiedenen Kameradimensionen nicht ganz identisch mit dem von *Hüttig* und *Kasseler* mitgeteilten.

Wir haben deshalb, um zu prüfen, ob wir u. U. eine andere Modifikation des  $\text{CoO(OH)}$  erhalten hatten, nach den Vorschriften von *Hüttig* und *Kasseler* durch Fällen von Lösungen von



und von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  mit Kaliumhydroxyd in der Wärme Präparate von  $\text{CoO(OH)}$  hergestellt und röntgenographisch untersucht. Die Röntgendiagramme erwiesen sich, was Lage und ungefähre Intensität der Reflexe anbelangt, identisch mit denjenigen der früheren Präparate. Durch Oxydation von Kobalt(II)-hydroxyd entsteht demnach zweifellos die gleiche Modifikation von  $\text{CoO(OH)}$  wie bei den von *Hüttig* und *Kasseler* und auch von *Merck* und *Wedekind*<sup>2)</sup> verwendeten Methoden. Bis auf einige wenige Linien erweist sich unser Diagramm nach entsprechender Umrechnung auch identisch mit den von *Natta* und *Strada*<sup>3)</sup> für Kobalt(III)-hydroxyd mit verschiedenen Wassergehalten gefundenen Diagrammen. Dagegen stimmen unsere Ablenkungswinkel nicht mit den Werten überein, mit denen die Autoren eine Indizierung ihrer als  $\text{Co}_2\text{O}_3$  angesprochenen Verbindung vorgenommen haben.

Die Röntgendiagramme des durch Oxydation von Hydroxyd erhaltenen  $\text{CoO(OH)}$  zeigen gegenüber denjenigen, die von langsam gefällten Präparaten herrühren, einen charakteristischen Unterschied. Bei letztern sind sämtliche Reflexe gleich, und zwar je nach der Geschwindigkeit der Ausfällung mehr oder weniger stark verbreitert, da je nach der Bildungsgeschwindigkeit die Präparate mehr oder weniger hochdispers sind. Die Röntgendiagramme der erstern dagegen weisen neben ziemlich scharfen Reflexen (vgl. Fig. 2c, Reflexe 2 und 5) auch stark verbreiterte auf (besonders Reflex 1 der Fig. 2c). Dies lässt darauf schliessen, dass die Teilchen eine laminare Ausbildung haben<sup>4)</sup>. Es verdient diese Tatsache deshalb besondere Erwähnung, weil sie auf einen streng topochemischen Ablauf dieser Reaktion schliessen lässt. Das Oxydationsprodukt wird offenbar orientiert auf den blättchenförmigen Teilchen des Ausgangsmaterials abgeschieden und besitzt deshalb nachher die gleiche Ausbildungsform.

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **184**, 279 (1929).

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. **186**, 49 (1930).

<sup>3)</sup> G. **58**, 419 (1928).

<sup>4)</sup> *Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257 und **93**, 66 (1940).

### 3. Die Oxydation von grünem basischem Chlorid und Bromid.

Es ist schon früher mitgeteilt worden, dass das grüne basische Chlorid durch molekularen Sauerstoff langsam oxydiert und dabei seine Farbe intensiv hellgrün wird; zudem wird es dadurch stabilisiert<sup>1)</sup>. Das grüne basische Bromid verhält sich ähnlich, doch wird bei diesem die Farbe grünbraun<sup>2)</sup>. Die Oxydation dieser beiden basischen Salze erfolgt wie schon erwähnt wesentlich langsamer als beim blauen Hydroxyd.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass sich bei der Oxydation die Struktur dieser beiden basischen Salze nicht ändert. Auf den Röntgendiagrammen ist nur eine allmähliche Verschiebung der Reflexe nach aussen zu beobachten, was auf eine Kontraktion des Gitters schliessen lässt (vgl. Fig. 3). In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit basischem Chlorid wiedergegeben. Die oxydierten Präparate wurden so erhalten, dass 0.1-m. Kobalt(II)-chloridlösung mit  $\frac{2}{3}$  der äquivalenten Menge 0.2-n. Natronlauge unter Einleiten von Sauerstoff gefällt und nach bestimmten Zeiten isoliert wurden. In der zweiten Spalte ist der in Parallelversuchen ermittelte Gehalt an dreiwertigem Kobalt aufgeführt. Die Werte  $a$  für den Abstand der Kobaltatome in den Hauptschichten sind wesentlich genauer als die Werte  $c'$  für den Schichtenabstand, da sie aus stärker abgelenkten Reflexen berechnet sind.

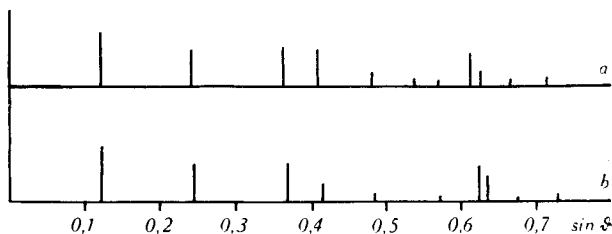


Fig. 3.

Röntgendiagramme (Fe K $\alpha$ ) von a) grünem basischem Kobaltchlorid gealtert, b) grünem basischem Kobaltchlorid oxydiert.

Tabelle 2.

Dauer der Oxydation	Gehalt an 3-wert. Co in %	$a$	$c'$
nicht oxydiert . . . . .	—	3,135	8,2
unter O <sub>2</sub> -Einheiten gefällt . . .	2,7	3,12	8,1
2 Stunden oxydiert . . . . .	7,7	3,10	8,0
2 Tage oxydiert . . . . .	15,5	3,09	7,9
2 Monate oxydiert . . . . .	18,5	3,08	7,9

<sup>1)</sup> Feitknecht und Fischer, Helv. **18**, 555 (1935).

<sup>2)</sup> Feitknecht und Fischer, Helv. **19**, 448 (1936).

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Kontraktion zu Beginn der Oxydation am stärksten ist und dass die weitere Sauerstoffaufnahme nur noch geringe Gitteränderungen nach sich zieht. Im ganzen wird  $a$  um rund  $0,05 \text{ \AA}$ , d. h.  $1,7\%$  und  $c'$  um  $0,3 \text{ \AA}$ , d. h. um rund  $4\%$  verkleinert, doch ist dieser Wert aus den oben angegebenen Gründen sehr unsicher.

Beim Bromid liegen die Verhältnisse sehr ähnlich. Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffaufnahme und Gitterkontraktion wurde nicht näher verfolgt. Der Endwert für  $a$  beträgt wie beim Chlorid  $3,08 \text{ \AA}$ , die Gesamtkontraktion ist also gleich, obschon, wie weiter unten näher gezeigt wird, der Gehalt an dreiwertigem Kobalt grösser ist. Beim Schichtenabstand ist die Verkleinerung weniger ausgesprochen.

Die Röntgendiagramme lassen noch auf einen weiteren strukturellen Einfluss der Oxydation schliessen. Es sind nämlich die Pyramidenreflexe höherer Ordnung bei den oxydierten Präparaten stark abgeschwächt, was auf Fehlordnungen im Gitter schliessen lässt, vor allem auf Parallelverschiebungen des Gitters, ähnlich wie bei den frisch hergestellten Präparaten. Die Oxydation verhindert demnach die unter Sauerstoffausschluss eintretende Vervollkommnung des Gitters beim Altern.

Die Geschwindigkeit der Oxydation wurde in ähnlicher Weise ermittelt wie beim blauen Hydroxyd.  $45 \text{ cm}^3$   $0,1\text{-m.}$  Kobalt-(II)-salzlösung wurden in einem Thermostaten mit Sauerstoff gesättigt und unter Sauerstoffeinleiten langsam mit  $30 \text{ cm}^3$   $0,2\text{-n.}$  Natronlauge versetzt. Nach bestimmten Zeiten wurde, wie beim Hydroxyd beschrieben, der Gehalt an dreiwertigem Kobalt bestimmt

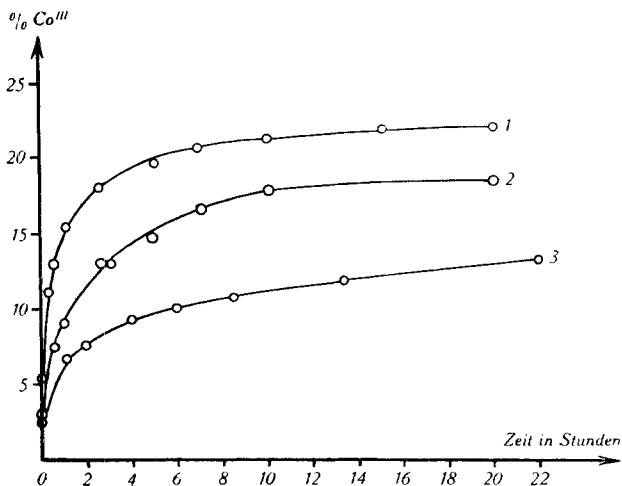


Fig. 4.

Oxydation von 1. geschütztem blauem Kobalhydroxyd, 2. grünem basischem Bromid, 3. grünem basischem Chlorid ( $25,2^\circ \text{C}$ ).

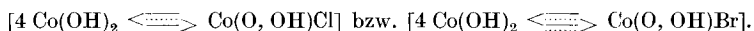
Die Ergebnisse sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate ist der Gehalt des Bodenkörpers an dreiwertigem Kobalt aufgetragen. Für dessen Berechnung wurde für das basische Salz eine Zusammensetzung  $4\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 1\text{CoOHX}$  angenommen. Es ist auch die Kurve für geschütztes blaues Hydroxyd angegeben.

Wie man sieht, hat man eine sehr starke Abstufung der Geschwindigkeit von Chlorid zum Bromid und zum Hydroxyd. Nebst- dem scheinen auch die Endprodukte einen verschiedenen Gehalt an dreiwertigem Kobalt zu besitzen. Es wurden folgende Werte erhalten:

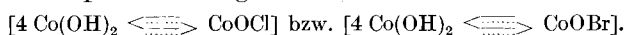
Basisches Chlorid ( $\text{O}_2$ )	17,4% nach 163 Stunden
Basisches Chlorid (Luft)	8,2% nach 62 Stunden
Basisches Bromid	21,6% nach 82 Stunden

Dabei bleibt vorläufig unbeantwortet, ob bei noch längerer Oxy- dation noch etwas mehr Sauerstoff absorbiert wird; für Luft trifft dies zweifellos zu.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich das folgende Bild über den Ablauf der Oxydation der grünen Hydroxyhalogenide ableiten: Durch den Sauerstoff wird das Kobalt der Zwischenschichten in die dreiwertige Stufe übergeführt, wobei wahrscheinlich die Hydroxyl- gruppe ein Proton abgibt. Es wird so vom Anfang bis zum Ende der Oxydation eine Reihe isomorpher Mischungen durchlaufen, bei der die einwertigen Hydroxylionen der Zwischenschicht allmählich durch zweiwertige Sauerstoffionen ersetzt werden, was mit der be- schriebenen Gitterkontraktion verknüpft ist. Für die Zwischen- stufen ergeben sich die Formeln



Die O und OH sind in den Zwischenschichten statistisch verteilt. Für die Endprodukte ergeben sich die Idealformeln



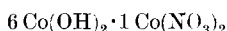
Nach den oben mitgeteilten Resultaten wird aber in Wirklichkeit nicht genau diese Idealzusammensetzung erhalten. Beim Chlorid scheint nicht alles Kobalt der Zwischenschichten oxydiert werden zu können und beim Bromid ist der Gehalt an dreiwertigem Kobalt grösser als der theoretisch erwartete. Es kann dies auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sein wie beim grünen Hydroxyd. Es erscheint sehr wahrscheinlich, dass ein kleiner Teil des Kobalthydro- xyds der Hauptschichten oxydiert wird.

#### 4. Die Oxydation von grünem basischem Nitrat.

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde<sup>1)</sup>, besitzen die verschiedenen Formen der grünen basischen Kobaltnitrate ebenfalls ein Doppel- schichtengitter, aber nicht vom gleichen Typ wie die entsprechenden Halogenide. Die durch Fällern erhaltene Form *a* zeigt nur Basis- und

<sup>1)</sup> Feitknecht, Helv. **20**, 177 (1937).

Pyramidenreflexe, die geordneten Hauptschichten sind also parallel gegeneinander verschoben. Die Zusammensetzung ist



und für die Konstitution ergibt sich die Formel



Das grüne basische Kobaltnitrat macht bei der Oxydation die gleichen Farbänderungen durch wie das basische Bromid, d. h. es wird zuerst hell-, dann gelbgrün und schliesslich braungrün; das Endprodukt ist noch stärker braun als das Bromid.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung des Oxydationsverlaufes von frisch gefälltem Ausgangsmaterial ist in der Fig. 5 durch Strichzeichnungen schematisch dargestellt.

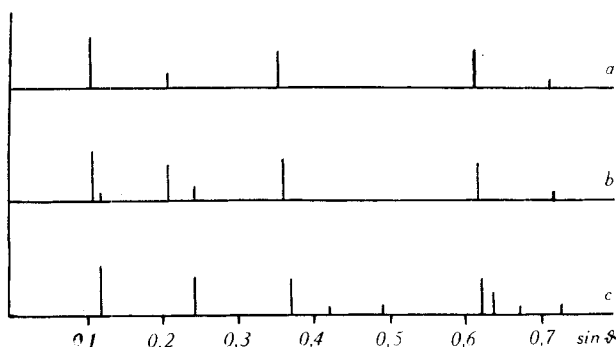


Fig. 5.

Röntgendiagramme von a) grünem basischem Kobaltnitrat, b) dasselbe 1 Stunde oxydiert, c) Endprodukt der Oxydation.

In einem ersten Stadium verschieben sich die Prismenreflexe einfach allmählich nach aussen, d. h. es findet eine Verkürzung des Abstandes  $a$  der Metallatome der Hauptschichten statt, die Reaktion erfolgt einphasig. Nach einer Oxydationsdauer von etwa einer Stunde treten neben den beiden Basisreflexen zwei neue auf, während die Prismenreflexe unverändert bleiben (Fig. 5b). Die alten Basisreflexe verschwinden rasch, und nach ungefähr zweistündiger Oxydation liegt eine neue Krystallart vor mit gleichem Bau, aber mit einem wesentlich kleineren Schichtenabstand. Es erfolgt also ziemlich rasch eine zweiphasige Umwandlung, bei der sich nur der Schichtenabstand diskontinuierlich ändert.

Bei fortschreitender Oxydation verschieben sich die Prismenreflexe weiter nach aussen und es treten allmählich auch Pyramidenreflexe auf. Das Röntgendiagramm des Endproduktes der Oxydation ist vollkommen gleich wie die Diagramme von basischem Chlorid und Bromid (Fig. 5c). Das oxydierte basische Nitrat besitzt also die gleiche Struktur wie die grünen basischen Halogenide.

In der Tabelle 3 ist der zeitliche Verlauf der Änderungen des Gitters zusammengestellt. In der letzten Kolonne ist der entsprechende Gehalt an dreiwertigem Kobalt angegeben, es wird weiter unten näher ausgeführt, wie dieser berechnet wurde.

Tabelle 3.

Dauer der Oxydation	<i>a</i>	<i>c'</i>	% CoIII
nicht oxydiert . . . . .	3,13	9,15	—
unter O <sub>2</sub> -Einleiten gefällt . . .	3,10	9,1	1,9%
1 Stunde . . . . .	3,08	9,1	~ 8,5%
1½ Stunde . . . . .	3,08	9,1 u. 8,0	~12 %
2 Stunden . . . . .	3,08	8,0	14,2%
2 Tage . . . . .	3,07	8,0	20,6%
2 Monate . . . . .	3,06	7,9	25,2%

Wie man sieht, ist die Verkürzung von *a* zu Beginn der Oxydation am grössten. Der Gesamtbetrag der Kontraktion von *a* ist etwas grösser als bei den Halogeniden, der Endwert von *a* ist gleich wie der beim grünen Hydroxyd. Der Schichtenabstand nimmt um rund 1,2 Å ab und der Endwert ist gleich wie beim Hydroxyd und den basischen Halogeniden. Die Dicke der Zwischenschicht entspricht ungefähr der kleinern Achse, d. h. der Dicke der Nitrationen.

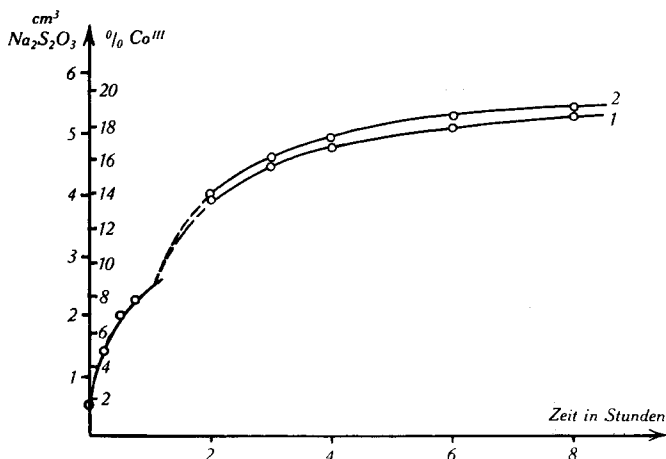


Fig. 6.

Oxydation von grünem basischem Kobaltnitrat, 1. verbrauchte cm<sup>3</sup> Thiosulfat, 2. Prozente dreiwertiges Kobalt im Bodenkörper.

In ähnlicher Weise wie bei den Halogeniden wurde auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme gemessen. Kurve 1 der Fig. 6 zeigt die zeitliche Zunahme der verbrauchten cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Umwandlung in die Krystallart mit kleinerem Schichtenabstand

ist in der Kurve durch einen Knick angedeutet. Leider fehlen im kritischen Zeitintervall genauere Messpunkte. Ein Vergleich mit den übrigen untersuchten Verbindungen lehrt, dass die Geschwindigkeit zwischen der des geschützten blauen Hydroxyds und der des Bromids liegt.

Zur Aufklärung der Zusammensetzung und Konstitution des Endproduktes der Oxydation wurde eine grössere Menge von basischem Nitrat während 4 Tagen bei Zimmertemperatur mit reinem Sauerstoff oxydiert, hierauf isoliert und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum analysiert. Als Mittel aus zwei Bestimmungen wurde gefunden:

Co 53,4%, NO<sub>3</sub> 10,22%, aktiver Sauerstoff 1,71%

Daraus ergibt sich die Bruttozusammensetzung

1 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 7,41 Co(OH)<sub>3</sub>, 2,6 CoO(OH), 6,3 H<sub>2</sub>O

d. h. 23,6 % des Kobalts findet sich in der dreiwertigen Stufe, und auf 1 Kobaltnitrat kommen 10 Molekeln Hydroxyd. Nimmt man an, dass analog wie bei den Halogeniden das Nitration an das dreiwertige Kobalt der Zwischenschicht gebunden ist, so kommt man zu der Formel:

4,2 Co(OH)<sub>2</sub>, 1 CoONO<sub>3</sub>, 0,3 CoO(OH), 3,15 H<sub>2</sub>O

Dies kommt der Idealformel

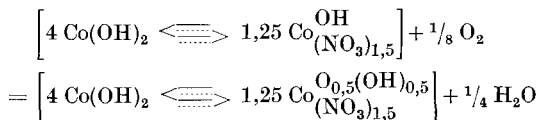
4 Co(OH)<sub>2</sub>, 1 Co(OH)X, bzw. 4 Co(OH)<sub>2</sub>, 1 CoOX

wie sie für die grünen basischen Kobaltsalze gefunden wurde, sehr nahe. Die Abweichungen bestehen in einem geringen Gehalt an Wasser, das möglicherweise nur adsorptiv in dem hochdispersen Produkt, möglicherweise zeolithartig in den Zwischenschichten gebunden ist. Ferner ist der Nitratgehalt etwas niedriger und der Gehalt an dreiwertigem Kobalt etwas höher als erwartet. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass an der Oberfläche der Teilchen andere Verhältnisse herrschen, oder dass das Präparat amorphe, wenig definierte Beimengungen enthält. Es ist aber auch möglich, dass das Verhältnis Sauerstoff zu Nitrat in den Zwischenschichten nicht ganz 1 ist und dass ein kleiner Teil des Kobalts der Hauptschichten sich in der dreiwertigen Stufe befindet. Unter dieser Annahme ergibt sich für das analysierte Präparat bei Vernachlässigung des Wassers die Konstitutionsformel:

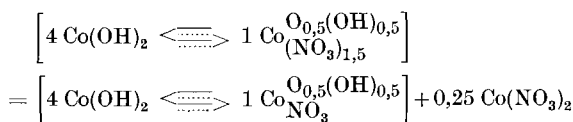


Aus diesem Analysenergebnis ist zu schliessen, dass bei der Oxydation des grünen basischen Nitrats ein Teil des Nitrats aus den Zwischenschichten austritt. Dies steht zweifellos im Zusammenhang mit der Verkleinerung des Schichtenabstandes. Die drei röntgenographisch festgestellten Reaktionsstufen können demnach wie folgt gedeutet und formuliert werden.

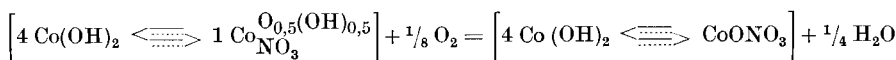
1. Es wird zunächst ein Teil des Kobalts der Zwischenschicht oxydiert, wobei sich nur die Abstände  $a$  der Hauptschichten etwas verkürzen. Aus der Geschwindigkeitskurve, bzw. aus Tab. 3, ergibt sich, dass dies bis zu etwa 10 % der Fall ist. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich für die erste Stufe die folgende idealisierte Formulierung:



2. Nach der Tabelle 3 erfolgt der Übergang in die Form mit kleinerem Schichtenabstand rasch und ohne wesentliche Erhöhung der Menge von dreiwertigem Kobalt. Es ist also anzunehmen, dass bei diesem Vorgang einfach ein Austritt von Kobalt(II)-nitrat aus den Zwischenschichten stattfindet, was wie folgt formuliert werden kann:



3. In der dritten Stufe findet dann eine Weiteroxydation des Kobalts der Zwischenschichten statt, was mit der erwähnten Ordnung des Gitters begleitet ist. Dies kann idealisiert wie folgt formuliert werden:



Unter Berücksichtigung dieser Reaktionsfolge wurde die Geschwindigkeitskurve auf Prozente dreiwertiges Kobalt in Bodenkörper umgerechnet. Man erhält so die Kurve 2, die etwas verschieden verläuft als Kurve 1; sie ist auf die auf der rechten Seite der Ordinatenachse angegebene Skala zu beziehen.

Die Röntgendiagramme der Präparate von oxydiertem basischem Nitrat, die aus frisch hergestellten Niederschlägen erhalten wurden, zeigen schwach verbreiterte Reflexe infolge geringer Teilchengrösse. Zudem sind die Pyramidenreflexe höherer Ordnung stark abgeschwächt, was auf eine geringe Parallelverschiebung der Hauptschichten schliessen lässt<sup>1)</sup>.

Das oxydierte basische Nitrat ist wesentlich stabiler als das nicht oxydierte. Es wandelt sich auch unter verdünnter Nitratlösung nicht in Hydroxyd um, während das letztere nur bis zu 0,2-m. stabil ist.

In einem orientierenden Versuch wurde auch das Verhalten einer vollkommener geordneten Form des grünen basischen

<sup>1)</sup> Feitknecht, Koll. Z. **92**, 257—66 (1940).



Nitrats untersucht. Dazu wurde ein Präparat verwendet, das durch zwei Monate langes Altern unter ca. 0,3-m. Lösung erhalten worden war. Es bestand aus einer linienarmen Form  $c^1$ ).

Dieses Präparat wurde 13 Tage mit Sauerstoff oxydiert. Nach dem Röntgendiagramm bestand es zur Hauptsache aus der rhomboedrischen nitratärmeren Form, neben wenig der nitratreichen Ausgangsform. Der Gehalt des Bodenkörpers an dreiwertigem Kobalt betrug 18,5 %. Daraus folgt, dass die Oxydation der vollkommener geordneten Formen ausserordentlich viel langsamer erfolgt. Ferner ist der Übergang der nitratreichen in die nitratarme Verbindung erst bei viel höherem Gehalt an dreiwertigem Kobalt beendet. Es ist dies wohl so zu deuten, dass bei stärker gestörten Teilchen die Umwandlung und die nachfolgende Weiteroxydation verhältnismässig rasch vorsichgeht, bei den vollkommener geordneten Teilchen diese Reaktionen sehr langsam erfolgen.

Von einigem Interesse ist es, dass auch bei der oxydierten Form die Linien der Röntgendiagramme scharf sind. Dies lässt auf einen streng topochemischen Verlauf der Reaktion schliessen. Beim Übergang der nitratreichen in die nitratarme Verbindung bleiben die Hauptschichten intakt und gehen unverändert in die neue Krystallart über.

#### 5. Die Oxydation von blauem basischem Sulfat.

Über die Oxydation von basischem Sulfat wurden nur mit frischgefällten Präparaten einige qualitative, röntgenographische Versuche gemacht. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt eher noch etwas langsamer als beim basischen Chlorid.

Unter Sauerstoffeinleitung gefällt es basisches Sulfat gibt ein Röntgendiagramm, wie die Form  $a$  des blauen basischen Sulfates<sup>2</sup>), nur dass der Schichtenabstand um ungefähr 1 Å grösser, der Abstand der Atome in den Hauptschichten um 0,01—0,02 Å kleiner ist. Bei weiterem Sauerstoffeinleiten schreitet zunächst die Kontraktion der Hauptschichten fort. Nach ungefähr 2 Tagen macht sich eine zunehmende Ordnung des Gitters bemerkbar, indem der Basisreflex 001 schärfer wird und auch 002 und 003 auftreten neben einigen schwachen Pyramidenreflexen. Zudem scheinen sich die Hauptschichten rhomboedrisch übereinander anzuordnen wie beim basischen Chlorid. Es scheint bei diesem frischgefällten basischen Sulfat die Oxydation mit Sauerstoff ebenfalls einphasig zu erfolgen. Für die Gitterabstände eines 13 Tage mit Sauerstoff behandelten Präparates erhielten wir die folgenden Werte: Schichtenabstand 11 Å, Abstand der Atome in den Hauptschichten 3,07 Å. Die Gesamtkontraktion der Hauptschichten ist also ungefähr gleich wie bei den übrigen basischen Salzen. Die Autoxydation des blauen basischen Sulfates er-

<sup>1</sup>) Feitknecht, Helv. **20**, 177 (1937).

<sup>2</sup>) Feitknecht und Fischer, Helv. **18**, 40 (1935).

folgt also prinzipiell ähnlich wie die der übrigen hier behandelten Hydroxyverbindungen des Kobalts.

## 6. Zusammenfassung.

1. Bei der Autoxydation von frischgefälltem Kobalt(II)-hydroxyd können sich die folgenden Reaktionen neben- und nacheinander abspielen:

- a) direkte Oxydation des blauen Hydroxyds,
- b) Umwandlung des blauen in rosafarbiges Hydroxyd,
- c) Oxydation des rosafarbigen Hydroxyds.

Bei Oxydation mit reinem Sauerstoff bei tiefen Temperaturen fallen die Reaktionen b) und c) weg.

2. Die Autoxydation des blauen Hydroxyds erfolgt in zwei Stufen. Bei der ersten entsteht in einer einphasigen Reaktion das grüne Kobalthydroxyd mit der Formel  $4\text{Co}(\text{OH})_2, 1\text{CoO}(\text{OH})$ , das isotyp ist mit den grünen basischen Halogeniden  $4\text{Co}(\text{OH})_2, \text{CoOHX}$ . In einer zweiten Stufe wird dieses zweiphasig in das dunkelbraune  $\text{CoO}(\text{OH})$  übergeführt.

3. Durch Glucose wird die Autoxydation der ersten Stufe verlangsamt und die zweite Stufe ganz unterbunden. Endprodukt der Oxydation ist das grüne Kobalthydroxyd mit einem kleinen Mehrgehalt an dreiwertigem Kobalt, der möglicherweise daher rührt, dass ein Teil der Hydroxylionen der Hauptschichten durch Sauerstoffionen ersetzt ist.

4. Die Autoxydation von grünem basischem Chlorid und Bromid erfolgt einphasig. Es werden nur die Kobaltionen der Zwischenschicht oxydiert; die Struktur bleibt vollständig erhalten, es findet nur eine geringe Gitterkontraktion statt.

5. Die Autoxydation von grünem basischem Nitrat erfolgt in drei Stufen:

1. Bis zu ca. 10% findet eine einphasige Oxydation der Kobaltionen der Zwischenschicht statt unter geringer Kontraktion des Gitters.

2. Unter diskontinuierlicher Verringerung des Schichtenabstandes um rund 1 Å tritt ein Teil des Kobaltnitrates aus den Zwischenschichten aus.

3. Schliesslich werden die Kobaltionen der Zwischenschicht weiteroxydiert, diese Reaktion erfolgt wiederum einphasig unter geringer Gitterkontraktion und Vervollkommenung der Ordnung im Gitter.

Das Endprodukt der Oxydation hat eine analoge Zusammensetzung wie die entsprechenden basischen Halogenide und ist mit diesen isomorph oder isotyp. Wahrscheinlich ist auch ein kleiner Teil der Kobaltionen der Hauptschichten dreiwertig.

6. Orientierende Versuche beim blauen basischen Sulfat ergaben, dass bei diesem die Autoxydation prinzipiell ähnlich verläuft wie bei den basischen Halogeniden.

Bern, Chemisches Institut der Universität.