

## 65. Über die Konstitution der festen basischen Salze zweiwertiger Metalle.

### I. Basische Kobalthalogenide mit „Einfachschichtengitter“.

(XIII. Mitteilung über basische Salze)

von W. Feitknecht.

(25. III. 36.)

#### 1. Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt<sup>1)</sup>, dass eine Reihe von basischen Salzen zweiwertiger Metalle in der Weise gebaut sind, dass abwechselnd Schichten von Hydroxyd und Schichten von Salz übereinander gelagert sind, dass sie also ein „Doppelschichtengitter“ besitzen. Die weitere Untersuchung dieser Verbindungsklasse hat ergeben, dass die oben skizzierte Konstitution recht häufig auftritt<sup>2)</sup>; nebstdem existieren aber auch, vor allem bei den basischen Halogeniden, Strukturen, die nach einem andern Prinzip gebaut sind. Sie lassen sich ebenfalls vom Hydroxyd ableiten, es ist aber bei den Hydroxydschichten ein Teil der Hydroxylionen durch andere Anionen ersetzt. Die Krystalle sind hier durch Übereinanderlagern gleichartiger zweidimensionaler Makromolekeln aufgebaut, besitzen im Gegensatz zu den erst erwähnten basischen Salzen ein „Einfachschichtengitter“.

Wie anlässlich der Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten in Basel<sup>3)</sup> gezeigt wurde, sind vor allem die verschiedenen basischen Halogenide des Cadmiums, dann aber auch einige basische Salze von Nickel, Kobalt und Zink nach diesem Prinzip gebaut. Hier sei zunächst die Konstitution von zwei basischen Kobalthalogeniden, die in dieser Weise gebaut sind, diskutiert, über die andern soll in den nachfolgenden Mitteilungen berichtet werden. Vorangehend sei erläutert, in welcher Weise auf das Vorliegen von Einfachschichtengittern geschlossen werden kann.

#### 2. Ermittlung der Strukturen mit Einfachschichtengitter.

Auch die basischen Salze mit Einfachschichtengitter besitzen vielfach recht komplizierte Strukturen und geben deshalb linienreiche Röntgendiagramme. Einzelkrystalle sind in der gewünschten Grösse meistens schwer oder überhaupt nicht zu erhalten, so dass nur *Debye-Scherrer*-Diagramme hergestellt werden können, und des-

<sup>1)</sup> Feitknecht, *Helv.* **16**, 427 (1933).

<sup>2)</sup> Feitknecht, *Koll. Z.* **68**, 184 (1934); Feitknecht und Fischer, *Helv.* **18**, 40 (1935); Feitknecht und Lotmar, *Z. Kryst.* **91**, 136 (1935).

<sup>3)</sup> Kurzes Referat in *Z. angew. Ch.* **49**, 24 (1936).

halb keine vollständige Strukturanalyse durchgeführt werden kann. Die folgenden Überlegungen führen aber dazu, aus *Debye-Scherrer*-Diagrammen auf das Vorliegen von Einfachschichtengittern zu schliessen, die Schichtenabstände und die Abstände der Metallionen in den Schichten zu ermitteln, und so die Konstitution der Verbindung im Prinzip abzuklären.

In einigen Fällen sind die Hydroxylionen statistisch durch andere Anionen ersetzt, es resultiert eine kleine Elementarzelle, die nur ein Metallion enthält. Diese Substanzen geben deshalb einfache leicht zu indizierende *Debye-Scherrer*-Diagramme. Man kann sich auch bei den komplizierteren Strukturen die Elementarzelle aus derartigen kleineren Einheiten, entsprechend der Elementarzelle bei statistischer Vertauschung der Anionen, zusammengesetzt denken. Es sei diese Einheit, die im Durchschnitt ein Formelgewicht  $\text{Me}(\text{OH})_x\text{X}_y$  ( $x + y = 2$ ) enthält, kurz als „Zellteilstück“ bezeichnet.

Die Dimensionen dieses hexagonalen Zellteilstückes seien mit  $a'$  und  $c'$  bezeichnet,  $a'$  entspricht dem kleinsten Abstand der Metallionen in den Schichten,  $c'$  dem Abstand der Schichten. Da die die Hydroxylionen ersetzenden Anionen grösser sind als diese, müssen die Dimensionen des Zellteilstückes des basischen Salzes grösser sein als diejenigen der Elementarzelle des entsprechenden Hydroxyds, kleiner aber als die Abstände bei den entsprechenden reinen meist hexagonal-rhomboedrisch kristallisierten Halogeniden.

Da die Schichten gleichartig gebaut sind, entspricht der grösste sich im *Debye-Scherrer*-Diagramm äussernde Gitterabstand und demnach der innerste Reflex dem Schichtenabstand  $c'$ . Er ist immer wesentlich kleiner als bei Doppelschichtengittern und so lassen sich die beiden Strukturarten leicht voneinander unterscheiden.

Die ungefähre Grösse von  $a'$  und die Lage der diesem zuzuschreibenden Reflexe  $hk0$  lässt sich aus der Grösse von  $a$  des zugehörigen Hydroxyds abschätzen. Die Annahme lässt sich mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven verifizieren, und mit diesen können auch die zugehörigen  $hkl$  ermittelt werden. Die Reflexe, die in dieser Weise nicht indiziert werden können, sind als „Überstrukturlinien“ aufzufassen; solche sind zu erwarten, weil die Zelle in Wirklichkeit ein Vielfaches der angenommenen ist. Kann die Hauptzahl der *Debye-Scherrer*-Ringe mit einem plausiblen Wert von  $a'$  indiziert werden, so ist dies ein Zeichen, dass offenbar eine nach dem Prinzip der Einfachschichtengitter gebaute Struktur vorliegt.

Nach erfolgter Indizierung können die Dimensionen des Zellteilstückes in üblicher Weise berechnet werden. Das Volumen des Zellteilstückes muss mit demjenigen eines Formelgewichtes  $\text{Me}(\text{OH})_x\text{X}_y$  übereinstimmen; das letztere kann aus der Dichte der

Substanz nach bekannter Formel bestimmt werden. In dieser Weise hat man einen weiteren Weg, um die Richtigkeit der Indizierung und die Grösse von  $a'$  und  $c'$  nachzuprüfen.

Falls die Hydroxylionen nicht einfach statistisch durch andere Anionen ersetzt sind, kann die eben besprochene Methode nichts über die Verteilung der Anionen aussagen, denn es existieren sehr viele Möglichkeiten für eine gesetzmässige Anordnung, zumal diese nicht hexagonale Symmetrie zu haben braucht. Die Gesamtstruktur wird in letzterem Falle niedriger symmetrisch, also z. B. monoklin sein. Solange aber die Metallionen in einem hexagonalen Netz angeordnet sind, kann man auch bei diesen die Elementarzelle in hexagonale Zellteilstücke unterteilen. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den basischen Salzen mit Doppelschichtengitter, die wie früher näher ausgeführt, u. U. auch monoklin krystallisieren; der Unterschied besteht nur darin, dass bei letztern die Salzionen der Zwischenschicht niedriger symmetrisch angeordnet sind.

Bedenkt man, dass auch die Anordnung der Schichten über einander verschieden sein kann — beispielsweise einfach hexagonal wie im C 6 ( $\text{CdJ}_2$ )-Typ, oder hexagonal-rhomboedrisch wie im C 19 ( $\text{CdCl}_2$ )-Typ, um nur zwei Arten zu nennen — so ergibt sich eine grosse Zahl möglicher Strukturen, die nach diesem Prinzip gebaut sind. Deshalb treten u. U. bei ein und demselben Salz-Hydroxyd-Paar mehrere Verbindungen mit verschiedener Zusammensetzung auf. Ferner besitzen vielfach analog zusammengesetzte basische Salze, die sich nur durch die Natur des Metall- resp. An-ions unterscheiden, trotz der Ähnlichkeit der Ionenradien verschiedene Strukturen, und man trifft deshalb Isomorphie recht selten an. So ergibt sich, ähnlich wie bei den basischen Salzen mit Doppelschichtengitter, eine grosse Mannigfaltigkeit verschiedener Strukturen; ihre vollständige Aufklärung würde sehr viel Arbeit erfordern, ein weiterer Grund, sich vorläufig mit der Ermittlung des Strukturprinzips zu begnügen.

Es sei noch erwähnt, dass schon eine vollständige Strukturanalyse einer nach diesem Prinzip gebauten Verbindung vorliegt. *Hoard* und *Grenko*<sup>1)</sup> konnten beim basischen Cadmiumchlorid  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ , das in grossen Krystallen erhalten werden konnte, die Struktur ermitteln. Die Schichten der Cadmiumionen sind nach der Art hexagonaler dichtester Kugelpackung übereinander angeordnet. Sämtliche Chlorionen liegen ebenfalls hexagonal geordnet auf der einen, die Hydroxylionen auf der andern Seite der Cadmiumionenschicht. Diese bis dahin isoliert dastehende Struktur gewinnt als Vertreter der grossen Klasse von basischen Salzen mit Einfachschichtengitter wesentlich an Interesse.

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

### 3. Das rosafarbige basische Kobaltchlorid.

Über das rosafarbige basische Kobaltchlorid von der Zusammensetzung  $\text{CoCl}_2, 3 \text{Co}(\text{OH})_2$  ist kürzlich ausführlich berichtet worden<sup>1)</sup>. Das Röntgendiagramm dieser Verbindung konnte damals nicht gedeutet werden. Unter Berücksichtigung der oben entwickelten Gesichtspunkte wird dies nun möglich. Wie aus Fig. 1a ersichtlich, kann man mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven einen grossen Teil der Röntgenreflexe hexagonal indizieren, unter der Annahme, dass der innerste Reflex 001 ist, und eine Zelle vorliegt, die ein etwas grösseres  $a$  als das Hydroxyd besitzt. Mit Ausnahme von 002 (fast zusammenfallend mit 100) und 101 finden sich für alle einfacheren Flächen zugehörige Reflexe und es verbleiben nur wenig „Überstrukturlinien“.

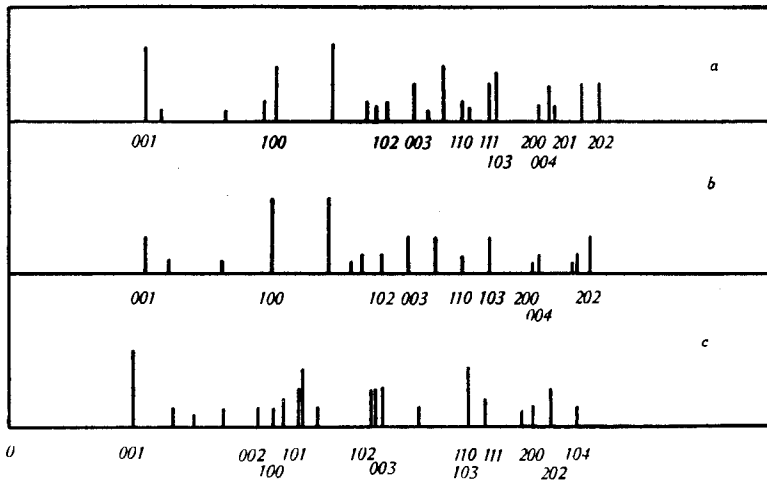


Fig. 1.

Röntgendiagramme: a) rosafarbiges basisches Chlorid; b) Basisches Misch-Chlorid-Bromid; c) rot-violettes Bromid.

Da bis jetzt von dieser Verbindung noch keine Krystalle von mikroskopischer Grösse erhalten werden konnten, muss dahingestellt bleiben, ob sie hexagonal oder niedriger symmetrisch ist. Es wurde deshalb nicht versucht, ob eine vollständige Indizierung des Röntgendiagramms unter Annahme einer Elementarzelle, die ein kleines Vielfaches des Zellteilstückes ist, möglich ist.

Für die Dimensionen des Zellteilstückes ergeben sich aus den Ablenkungswinkeln der mit 001 und  $hk0$  bezeichneten Reflexe die in der Tabelle 1 zusammengestellten Werte. Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen die aus den verschiedenen Reflexen berechneten Grössen von  $a'$  und  $c'$  gut miteinander überein<sup>2)</sup>.

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

<sup>2)</sup> Die Röntgenaufnahmen wurden wie üblich in *Seemann*-Kameras vom Durchmesser 57,4 mm hergestellt. Die Substanz war in Markröhrchen von 0,5 mm eingefüllt. Der Stäbchendurchmesser wurde in üblicher Weise in Rechnung gebracht.

Tabelle 1.

Dimensionen des Zellteilstückes von  $\text{CoCl}_2 \cdot 3 \text{Co(OH)}_2$ .

Index	sin	$c'$	$a'$
001	0,1753	5,51	
100	0,3461		3,225
002	0,5277	5,50	
110	0,6018		3,215
200	0,6934		3,22
Mittel		5,50 Å	3,22 Å

Aus den Mittelwerten für  $a'$  und  $c'$  erhält man für das Volumen des Zellteilstückes  $49,4 \text{ \AA}^3$ . Für die Dichte der Verbindung wurde 3,40 gefunden, woraus sich für das Volumen eines Formelgewichtes  $\text{Co(OH)}_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$   $49,9 \text{ \AA}^3$  ergibt, also nahezu gleich dem Volumen des Zellteilstückes.

Damit ist es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das rosafarbige basische Kobaltchlorid ein Einfachschichtengitter besitzt. Seine Konstitution lässt sich wie folgt charakterisieren: Die Kobaltionen sind, ähnlich wie beim Hydroxyd in hexagonalen Schichten zusammengelagert und haben einen um  $0,05 \text{ \AA}$  grösseren Abstand als bei diesem. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die Hydroxylionen ähnlich angeordnet sind wie bei diesem, nur ist ein Viertel von ihnen durch Chlorionen ersetzt und zwar in regelmässiger, nicht näher angebbarer Weise. Über die Art der Übereinanderlagerung der so gebauten Schichten lässt sich vorläufig ebensowenig aussagen.

Der Ersatz der Hydroxylionen durch Chlorionen bedingt eine Vergrösserung des Schichtenabstandes um  $0,86 \text{ \AA}$ , was nach Tabelle 2 fast drei Viertel des Unterschieds der Schichtenabstände von reinem Hydroxyd und Chlorid ausmacht. Die Aufweitung des Gitters erfolgt also im wesentlichen in der  $c$ -Richtung, was sich auch darin äussert, dass das Achsenverhältnis  $c'/a'$  den hohen Wert von 1,70 annimmt, verglichen mit 1,46 beim Hydroxyd und 1,64 beim Chlorid (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2.

Dimensionen der Zellteilstücke von Hydroxyd, Halogenid und bas. Halogenid.

	$\text{Co(OH)}_2$	$\text{CoCl}_2$	$\text{Co(OH)}_{1,5}$ $(\text{Cl})_{0,5}$	$(\text{OH})_{1,5}$ $\text{Co}(\text{Cl})_{0,375}$ $(\text{Br})_{0,125}$	$\text{CoBr}_2$	$\text{Co(OH)}_{1,5}$ $(\text{Br})_{0,5}$
$a'$	3,173	3,54	3,22	3,27	3,72	3,23
$c'$	4,640	5,81	5,50	5,59	6,14	5,91
$c'/a'$	1,46	1,64	1,70	1,71	1,65	1,84

Wie in der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> gezeigt wurde, können die Chlorionen im rosafarbigem basischen Chlorid teilweise, d. h. maximal bis ca. 33% durch Bromionen ersetzt werden. In der Fig. 1b ist das Diagramm eines solchen an Bromionen gesättigten basischen Kobalt-Chlorid-Bromids wiedergegeben. Das Diagramm sieht demjenigen des Chlorids sehr ähnlich und lässt sich in entsprechender Weise indizieren. Berechnet man wie oben aus den mit 00l und hk0 bezeichneten Reflexen die Dimensionen des Zellteilstückes, so erhält man die folgenden Werte:

$$a' = 3,27 \text{ \AA}, c' = 5,59 \text{ \AA}, c'/a' = 1,71, V_{z.T.} = 51,8 \text{ \AA}^3.$$

Das Gitter wird also durch den Ersatz eines Teiles der Chlor- durch Bromionen merklich gedehnt. Dabei bleibt das Achsenverhältnis annähernd konstant, die Aufweitung erfolgt demnach in allen Richtungen ungefähr gleichmässig.

#### 4. Das rot-violette basische Kobaltbromid.

In der vorhergehenden Mitteilung wurde gezeigt, dass beim Kobaltbromid ein rot-violettes basisches Salz gebildet wird, das die Zusammensetzung  $\text{CoBr}_2 \cdot 3 \text{Co(OH)}_2$  hat. Unter geeigneten Bildungsbedingungen erhält man es in gleichseitigen sechseckigen Blättchen. Diese hellen aber im polarisierten Licht sektorenweise auf, verdanken also ihre sechsseitige Form einer mehrfachen Zwillingbildung. Die Substanz ist demnach wahrscheinlich monoklin, ihre strukturelle Verwandtschaft zum Hydroxyd äussert sich aber im hexagonalen Habitus dieser Durchkreuzungszwillinge.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm, das in Fig. 1c wiedergegeben ist, lässt sich in der oben angegebenen Weise mit Hilfe der *Hull*-schen Kurven indizieren. Wie man sieht, enthält das Diagramm sämtliche Reflexe der Flächen niedriger Ordnung und die Zahl der Überstrukturlinien ist nur gering. Eine Zuordnung der letztern durch Annahme einer Elementarzelle, die ein Vielfaches des Zellteilstückes ist, wurde, da die Substanz wahrscheinlich monoklin ist, nicht versucht.

Die aus den verschiedenen Reflexen 00l und hk0 berechneten Werte für  $a'$  und  $c'$  sind in der Tabelle 3 zusammengestellt, sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten Methode miteinander überein. Die Werte sind zusammen mit denen von reinem Kobaltbromid ebenfalls in Tabelle 2 aufgenommen. Für reines Kobaltbromid konnten zwar in der Literatur keine Angaben über die Grösse der Gitterdimensionen gefunden werden. Diese lassen sich aber aus den Daten über Nickelhalogenide und Kobaltchlorid mit ziemlich grosser Genauigkeit extrapolieren.

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

Für die Grösse des Volumens des Zellteilstückes ergibt sich aus  $a'$  und  $c'$   $53,4 \text{ \AA}^3$ . Die Dichte der Substanz ergab sich zu 3,91, daraus errechnet sich für das Volumen eines Formelgewichtes  $\text{Co}(\text{OH})_{1,5}\text{Br}_{0,5}$   $52,8 \text{ \AA}^3$ , ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem des Zellteilstückes ist. Es scheint also auch hier ein Einfachschichtengitter vorzuliegen wie beim entsprechenden basischen Chlorid, doch ist, wie der recht grosse Unterschied der Röntgendiagramme zeigt, die Verteilung der Bromionen und möglicherweise auch die Anordnung der Schichten übereinander eine verschiedene. Bemerkenswert ist, dass die durch den Eintritt der Bromionen ins Gitter bewirkte Dehnung fast ausschliesslich in der  $c$ -Richtung erfolgt, der Wert von  $a'$  dagegen nur unwesentlich vergrössert wird, sogar kleiner bleibt, als beim basischen Misch-Chlorid-Bromid. Damit steht möglicherweise im Zusammenhang, dass die Chlorionen des basischen Chlorids nicht vollkommen durch Bromionen isomorph ersetzt werden können. Eine Dehnung des Gitters vom Typ des basischen Chlorids ist anscheinend nur unter ungefährender Konstanthaltung des Achsenverhältnisses  $c'/a'$  möglich. Dies führt aber zu einer so starken Vergrösserung von  $a'$ , dass das Gitter unbeständig wird, und ein weiterer Ersatz der Chlorionen nicht mehr eintritt.

**Tabelle 3.**

*Dimensionen des Zellteilstückes von  $\text{CoBr}_2, 3 \text{Co}(\text{OH})_2$ .*

Index	sin	$c'$	$a'$
001	0,1641	5,89	
002	0,3256	5,93	
100	0,3453		3,23
003	0,4902	5,91	
110	0,6004		3,22
200	0,6877		3,24
Mittel		5,91 Å	3,23 Å

Ein Vergleich der Volumina der Zellteilstücke der basischen Halogenide mit dem Volumen der Elementarzelle des Hydroxyds und denjenigen der reinen Halogenide ist von einigem Interesse, gibt er doch Aufschluss über die Raumbeanspruchung der Halogenionen im basischen Salz. Zu diesem Vergleich sind in Fig. 2 die Volumina in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eingetragen. Aus dem Diagramm geht ohne weiteres hervor, dass sich das Molvolumen der basischen Halogenide mit Einfachschichtengitter nicht genau additiv aus dem Volumen des Hydroxyds und dem des Halogenids zusammensetzt, sondern dass der Ersatz der Hydroxytionen durch Halogenionen eine

über die Additivität hinausgehende Aufweitung des Gitters bedingt, immerhin ist diese nicht sehr gross.

Die basischen Salze mit Doppelschichtengitter dagegen scheinen eine wesentlich weniger dichte Packung aufzuweisen. In der Fig. 2 ist für grünes basisches Kobaltchlorid und

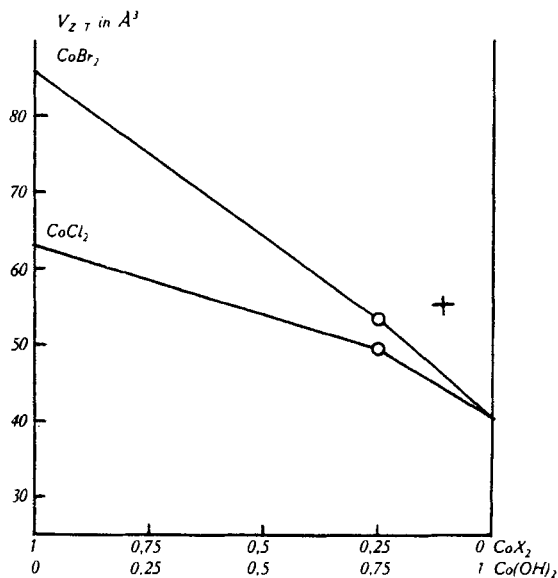


Fig. 2.

Kobaltbromid durch + das Volumen eines Formelgewichtes  $\text{Co(OH)}_{1,8}\text{Cl}_{0,2}$  (resp.  $\text{Br}_{0,2}$ ), entsprechend  $\frac{4}{5}$  des Volumens der rhomboedrischen Elementarzelle dieser Verbindungen, eingetragen. Wie man sieht, ist dieses trotz des geringern Halogenidgehaltes merklich grösser (besonders beim Chlorid), als bei den rosafarbigten Salzen.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

## 66. Capsanthol, ein Reduktionsprodukt des Capsanthins

von P. Karrer und H. Hübner.

(26. III. 36.)

Die Reduktion des Dihydro-rhodoxanthins mit Aluminium-isopropylat hatte zum Zeaxanthin geführt<sup>1)</sup>. Es ist uns nun gelungen, ein anderes Carotinoid von Ketoncharakter auf analogem Weg in die entsprechende Hydroxylverbindung zu verwandeln; dies ist das

<sup>1)</sup> Helv. **18**, 477 (1935).