

86. Farbe und Konstitution der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts ¹⁾

von W. Feitknecht.

(26. V. 37)

1. Einleitung.

Die Verbindungen des zweiwertigen Kobalts zeichnen sich durch einen grossen Farbenreichtum aus. Man beobachtet vorwiegend rote, blaue und grüne Farbtönungen. Zwischen den verschiedenen Farben bestehen weitgehend Übergänge, doch werden die Kobalt(II)-verbindungen häufig in „rote“ und „blaue bzw. grüne“ unterteilt²⁾.

Auch bei den kürzlich näher untersuchten basischen Kobaltsalzen³⁾ kann man „rote“ und „blaue bzw. grüne“ unterscheiden, wobei die rotvioletten und purpurnen zu den ersten zu zählen sind. Eine Deutung der Farbunterschiede dieser Stoffe kann nur im Rahmen einer allgemeineren Theorie der Farbe der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts gegeben werden.

Es ist bekannt, dass bei Ionenverbindungen die Farbe entweder vom Anion oder vom Kation herrührt. *Fajans*⁴⁾ hat darauf hingewiesen, dass die Lichtabsorption bei anionenfärbigen Verbindungen mit zunehmender Deformation des Anions nach längeren Wellen verschoben wird, sich die Farbe also vertieft. Ferner ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden, dass diejenigen Metallionen gefärbt sind, deren äussere Elektronenschalen nicht ausgefüllt sind. Dazu gehört auch das Kobaltion, und es ist deshalb bei den Kobaltverbindungen die Farbe meistens auf dieses zurückzuführen.

Das Problem der Abhängigkeit der Lichtabsorption gefärbter Kationen von der Zusammensetzung und Konstitution ihrer Verbindungen wird gegenwärtig von verschiedener Seite untersucht⁵⁾, doch haben sich bis heute noch keine allgemeingültigen Gesetzmässigkeiten ergeben.

Über die Farbe der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts ist sehr viel gearbeitet worden. Die Literatur bis zum Jahre 1932 ist in *Gmelin's* Handbuch der anorganischen Chemie zusammengestellt⁶⁾.

¹⁾ Nach einer Mitteilung an der Versammlung der Schweiz. Chem. Ges. in Bern, 27. II. 1937.

²⁾ Vgl. z. B. *Hill* und *Howell*, *Phil. Mag.* **48**, 833 (1926).

³⁾ *Feitknecht* und *Fischer*, *Helv.* **18**, 40, 550 (1935); **19**, 450, 1242 (1936).

⁴⁾ *Fajans*, *Naturw.* **11**, 165 (1925), *Z. Kryst.* **61**, 18 (1925), **66**, 321 (1928).

⁵⁾ Vgl. z. B. *Joos* und *Böhm*, *Phys. Z.* **36**, 826 (1936); *Brodsky* und *Zanko*, *Act. Phys.-Chim. U.R.S.S.* **5**, 919 (1936).

⁶⁾ 8. Aufl., Syst.-Nr. **58**, 494.

Eine kritische Sichtung der neueren Arbeiten über diesen Gegenstand hat zu einer Modifizierung der früher geäußerten Anschauungen geführt. Da sich dabei einige neue Gesichtspunkte ergeben haben, soll darüber etwas ausführlicher berichtet werden.

Daran anschliessend werden die gewonnenen Ansichten zur Diskussion der Farbe der basischen Kobaltsalze benutzt, da sich daraus weitere Schlüsse über die Konstitution dieser Verbindungen gewinnen lassen.

2. Theorien der Farbverschiedenheiten der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts.

1. Vorab seien die wichtigsten Anschauungen, die über die Ursachen der Farbverschiedenheit der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts geäußert wurden, zusammengestellt.

Die Grosszahl der diesbezüglichen Arbeiten befasst sich mit den Halogeniden, vornehmlich dem Chlorid und seinen Lösungen und Additionsprodukten mit Wasser und organischen Lösungsmitteln. *Hantzsch*¹⁾ hat eine Zusammenstellung solcher Anlagerungsprodukte gegeben, aus der hervorgeht, dass mit abnehmender Zahl der angelagerten Molekeln die Farbe von Rot in Blau übergeht, und dieser Farbwechsel wird als Übergang des „echten“ in das „Pseudosalz“ gedeutet.

Salzsäure, leichtlösliche Chloride und bei genügender Konzentration auch die übrigen Halogenwasserstoffsäuren bewirken bekanntlich in Kobaltsalzlösungen einen Farbumschlag nach Blau bzw. Grün. Auch bei Lösungen in organischen Lösungsmitteln beobachtet man bei geeigneter Erhöhung der Konzentration oder der Temperatur diesen Farbumschlag.

Nach der einen Ansicht, die in neuerer Zeit vor allem von *Hantzsch*¹⁾ vertreten wurde, beruht dieser Farbwechsel auf einer Dehydratation bzw. Desolvatation, also auch in einem Übergang in das „Pseudosalz“. Andererseits haben *Donnan* und *Bassett*²⁾ schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dass in stark salzsauren Lösungen negative Ionen CoCl_3^- oder CoCl_4^{2-} auftreten, und die Blaufärbung wird häufig auf die Bildung derartiger komplexer Ionen zurückgeführt³⁾. *Pfeilschifter*⁴⁾ hat kürzlich nachgewiesen, dass sich die beiden Vorgänge, Dehydratation und Bildung eines negativen Komplexes, bei Zusatz von Salzsäure oder Chloriden zu Kobaltsalzlösungen nacheinander abspielen.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **159**, 275 (1927).

²⁾ Soc. **81**, 939 (1902).

³⁾ Vgl. z. B. *Gröh*, Z. anorg. Ch. **146**, 305 (1925).

⁴⁾ Z. angew. Ch. **49**, 155 (1936).

Von den starken Sauerstoffsäuren waren bis dahin nur rote Salze bekannt¹⁾, so dass diese von den Erörterungen über die Farbe der Kobaltverbindungen ausgeschlossen blieben. Durch die Entdeckung der blauen und grünen basischen Sulfate und Nitrate wird diese Sachlage geändert.

Hill und *Howell*²⁾ haben vor einiger Zeit die Lichtabsorption der Kobaltpigmente mit der der Kobaltsalzlösungen verglichen. Sie fanden, dass rote Lösungen und rote Pigmente einerseits und blaue Lösungen und blaue Pigmente andererseits sehr ähnliche Absorptionsspektren haben. Sie fanden bei einer grössern Anzahl von Pigmenten bekannter Struktur, dass die Farbe rot ist, wenn das Kobaltatom im Gitter sechsfach, blau, wenn es vierfach koordiniert ist. Sie haben diese Beobachtung verallgemeinert und die Theorie aufgestellt, dass die Farbe der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts nur von der Koordinationszahl abhängig sei, und zwar rot bei 6-, blau bzw. grün bei 4-Koordination.

Bassett und *Croucher*³⁾ haben auf Grund einer Untersuchung der sich aus Lösungen von Kobaltchlorid mit andern Chloriden ausscheidenden Doppelsalze nachzuweisen versucht, dass der Theorie von *Hill* und *Howell* keine Allgemeingültigkeit zukommt. Sie haben ihrerseits die Hypothese aufgestellt, dass die Verbindungen des zweiwertigen Kobalts bei Ionenbindung rot, bei Kovalenz- bzw. Atombindung blau gefärbt seien.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass *Brđicka*⁴⁾ die Farbverschiebung bei den wasserfreien Kobalthalogeniden mit der Deformierbarkeit der Halogenionen in Zusammenhang gebracht hat, wobei er in Anlehnung an *Fajans* die Halogenionen als Farbträger ansieht.

2. Es soll nicht im einzelnen auf diese verschiedenen Anschauungen eingegangen werden, es seien vielmehr nur einige allgemeinere kritische Bemerkungen dazu gemacht.

Bei der Diskussion der Halogenide, ihrer Lösungen und ihrer Additionsprodukte handelt es sich hauptsächlich um die diesen Verbindungen zuzuschreibende Konstitution. Zur Konstitutionsermittlung wurden häufig Methoden herangezogen, die nicht einwandfrei sind. Dies gilt beispielsweise auch für die von *Bassett* und *Croucher*⁵⁾ benutzte, bei der aus der Zusammensetzung der ausgeschiedenen Bodenkörper Rückschlüsse auf die Konstitution der Ionen in Lösung gezogen wurden, was, wie beispielsweise auch die Erfahrungen bei den basischen Salzen zeigen, nicht zulässig ist.

Es ist häufig ausser Acht gelassen worden, dass zwar die Absorptionsspektren der roten Lösungen weitgehend miteinander

¹⁾ Vgl. *Gmelin*, I. c.

²⁾ *Phil. Mag.* **48**, 833 (1926). ³⁾ *Soc.* **1930**, 1784.

⁴⁾ *Coll. Trav. Chim. Tchecosl.* **2**, 489, 545 (1930).

⁵⁾ *Soc.* **1930**, 1784.

übereinstimmen, dass aber, worauf schon *Hartley*¹⁾ aufmerksam gemacht hat, und was besonders deutlich aus den Aufnahmen von *Brode*²⁾ hervorgeht, die blauen Lösungen hinsichtlich Lage und Form der Absorptionsbanden beträchtliche Unterschiede aufweisen. Es zeigt dies, dass verschiedene blaue Lösungen auch verschiedene Komponenten enthalten können, so dass die Differenzen, die z. T. zwischen der „Hydrat-“ und der „Komplextheorie“ bestehen, gegenstandslos werden. Eine fruchtbare Diskussion ist deshalb nur bei Kenntnis des Absorptionsspektrums möglich.

Bei festen Stoffen lässt sich die Konstitution direkt auf röntgenographischem Wege ermitteln. Für Lösungen bleiben nur mehr oder weniger eiwandfreie indirekte Methoden.

Von der ganzen Verbindungsklasse der Halogenide und ihrer Additionsprodukte ist nur die Struktur der reinen Halogenide direkt ermittelt. Bei diesen ist das Kobalt im Gitter sechsfach koordiniert (vgl. Tab. 1), und es zeigt dies, wie gewagt es ist, aus der Bruttoformel Schlüsse auf die Koordinationsverhältnisse bei festen Verbindungen zu ziehen. *Bassett* und *Croucher* haben zwar Einwände gemacht gegen die Gleichsetzung des *Werner*'schen komplexchemischen Koordinationsbegriffes mit dem kristallographischen, und zweifellos sind die beiden Begriffe nicht identisch, der erstere hat die kinetische Molekulartheorie zur Grundlage, der zweite fusst auf der Vorstellung des Krystals als einer Riesenmolekel. Da aber nach neuern Vorstellungen die Kräfte, die die Atomgruppen bzw. Ionen in einem Molekularkomplex und diejenigen, die die Bausteine im Krystall zusammenhalten, identisch sind, so ist für Eigenschaften, wie der hier erörterten Farbe, eine Gleichsetzung der beiden Begriffe gestattet.

Wie erwähnt, ist auch die Bindungsart für die Farbe verantwortlich gemacht worden. Es ist daher nicht überflüssig, kurz zu erörtern, welche Bindungsarten bei den hier behandelten Verbindungen in Frage kommen. Es sind dies: heteropolare oder Ionenbindung, Kovalenz- oder Atombindung und Bindung durch Dipol- oder *van der Waals*'sche Kräfte, sowie die Übergangsstufen zwischen diesen Bindungsarten.

Bei der ersten werden die Ionen einfach durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten. Die Atombindung ist dagegen dadurch charakterisiert, dass die Elektronen des die Bindung bewirkenden Elektronenpaares dauernd zwischen den beiden Atomen ausgetauscht werden, wodurch die für die Bindung verantwortlichen

¹⁾ Soc. 83, 402 (1903).

²⁾ Am. Soc. 53, 2457 (1931).

„Resonanz-“ oder „Austauschkräfte“ entstehen. Übergänge zwischen diesen beiden Bindungsarten können nun in der Weise zustande kommen, dass durch Deformation der Ionen sich die Elektronenhüllen so nahe kommen, oder sich so weitgehend durchdringen, dass sich neben den Ionenkräften auch die Resonanzkräfte mehr und mehr an der Bindung beteiligen¹⁾. Bei derartigen Verbindungen zwischen deformierten Ionen spricht man häufig auch von Ionen-Dipolbindung. Es ist allerdings über diese Zwischenformen der beiden Bindungsarten heute noch wenig bekannt.

Die Dipolbindung schliesslich kommt durch die elektrostatische Anziehung von Dipolen, oder Ionen und Dipolen zustande. Auch hier können beim starken Ineinandergreifen der Elektronenhüllen Resonanzkräfte entstehen und die Dipolbindungen in Atombindung übergehen. Es ist zu erwarten, dass bei Dipolbindung (Anlagerung von neutralen Dipolen) die Lichtabsorption vergleichbar ist mit derjenigen bei Ionendipolbindung (Vereinigung von deformierten Ionen).

Bei anorganischen Verbindungen ist häufig die Entscheidung über die Natur der Bindung schwierig. Für keine der uns hier interessierenden Kobaltverbindungen liegen direkte Bestimmungen vor, man ist demnach auf mehr oder weniger sichere indirekte Schlussfolgerungen angewiesen.

3. Um zu einer eigenen Anschauung über die Ursachen der Farbverschiedenheiten der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts zu gelangen, ist das bekannte Tatsachenmaterial kritisch gesichtet worden. Es wurden zur Beurteilung dieser Frage diejenigen Verbindungen ausgewählt, über die sich möglichst sichere Angaben über Koordinationsverhältnisse und Bindungsart machen lassen, und für die, wenn möglich, auch die Absorptionsspektren bekannt sind. Dieses Tatsachenmaterial ist in der Tabelle 1 (S. 664) zusammengestellt. Dabei sind noch einige Substanzen mit aufgenommen, deren Absorptionsspektrum, wie weiter unten geschildert, neu bestimmt wurde.

Bei Verbindungen, deren Struktur röntgenographisch ermittelt wurde, ist die Koordinationszahl fett gedruckt, dort, wo sie nicht einwandfrei bekannt ist, wurde sie eingeklammert.

Zu den Angaben über den Bindungscharakter sei das Folgende ausgeführt:

Die Hydrate und Ammoniakate des zweiwertigen Kobalts gehören wohl zu den „normalen Komplexen“²⁾; Wasser bzw. Ammoniak sind nur durch Dipolkräfte an das Kobaltion gebunden und bewirken nur eine schwache Deformation des Zentralions.

¹⁾ Vgl. z. B. *Frommherz*, Z. angew. Ch. 49, 434 (1936).

²⁾ Vgl. *Klemm*, Magnetochemie, 1936, p. 183.

Tabelle 1.

Substanz	Farbe	Abs.-Spektrum. λ des langwelligsten Max. in $m\mu$	Koord. Zahl	Bindungsart
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	rosa	1 Max. 512 ¹⁾	6	Dipol
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	rosa	1 Max. 512 ²⁾	6	Dipol
$[\text{HgCl}_4]\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^{3)}$	rot-violett	—	(4)	Dipol
$\text{Co}(\text{OH})_2$	rosa	1 Max. 530 ⁴⁾	6 ⁵⁾	Ionen deformiert
Co-Zn-Doppelhydr. ⁶⁾	rosa-violett	1 flaches Max. ungef. 540 ¹⁾	6	Ionen stark def.
$\text{CoCl}_2 \cdot 3 \text{Co}(\text{OH})_2$ ⁷⁾	rot-violett	1 Max. 555 ⁴⁾	6	Ionen stark def.
CoF_2	rosa-violett	—	6 ⁸⁾	Ionen deformiert
CoCl_2	lavendelblau	—	6 ⁹⁾	Ionen stark def.
CoBr_2	grün	—	6 ¹⁰⁾	Ionen sehr stark def.
CoJ_2	schwarz	—	6 ¹¹⁾	Ionen sehr stark def.
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{Cl}_2$	blau	1 Max. 665 ¹²⁾	(4)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ —Dipol Cl—Atom
$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2+}$	blau	3 Max. 610 ¹⁾	4	Atom
$[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2+}$ in alkal. Lösung ¹³⁾	blau	3 Max. 625 ¹⁾	4	Atom
CoAl_2O_4	blau	3 Max. 630 ¹⁾ , 4)	4 ¹⁴⁾	(Atom)
Rinman's Grün (ZnCoO_4)	grün	3 Max. 650 ¹⁾ , 4)	4 ¹⁵⁾	Atom
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ¹⁶⁾	blau	6 Max. (3 int., 3 schwache) 695 ¹⁷⁾	4	Atom
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$ ¹⁸⁾	grün	4 Max. 730 ¹⁹⁾	4	Atom
$[\text{CoJ}_4]^{2-}$ ¹⁸⁾	grün	4 Max. 790 ¹⁹⁾	4	Atom
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	gelb-rot	Allmährl. von grün zunehm. Absorpt. ²⁾	6	Atom

- ¹⁾ Hill und Howell, Phil. Mag. [6] **48**, 833 (1924).
²⁾ Samuel, Z. Phys. **70**, 57 (1931).
³⁾ Bassett und Croucher, Soc. **1930**, 1796.
⁴⁾ Vgl. diese Arbeit Fig. 1 und 2 und darauf bezugnehmenden Text.
⁵⁾ Natta und Reina, Rend. Acc. Naz. Lincei **5**, 803 (1927); Lotmar und Feitknecht, Z. Kryst. [A] **93**, 368 (1936).
⁶⁾ Feitknecht und Lotmar, Helv. **18**, 1369 (1935); Lotmar und Feitknecht, Z. Kryst. [A] **93**, 368 (1936). ⁷⁾ Feitknecht, Helv. **18**, 550 (1935).
⁸⁾ Ferrari, Rend. Acc. Naz. Lincei **3**, 324 (1926).
⁹⁾ Pauling und Hoard, Z. Kryst. [A] **74**, 546 (1930); Grime und Santos, Z. Kryst. [A] **88**, 136 (1934).
¹⁰⁾ Ferrari und Giorgio, Rend. Acc. Naz. Lincei **9**, 782 (1929).
¹¹⁾ Dieselben, Rend. Acc. Naz. Lincei **10**, 522 (1929).
¹²⁾ Brode, Am. Soc. **53**, 2457 (1931). Das Äthylalkoholat ist hier als Vertreter der ganzen Gruppe der Additionsprodukte der Kobalthalogenide mit organischen Lösungsmitteln gewählt worden.
¹³⁾ Nach Pfeiffer, B. **40**, 4036 (1908), sowie nach Scholder und Weber, Z. anorg. Ch. **216**, 159 (1934), liegt das Kobalt in den Kobaltlösungen wohl als Hydroxokomplex vor, dem in Analogie zu den Halogenidkomplexen die Formel $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2+}$ gegeben wurde. Die festen von Scholder und Weber isolierten Kobaltite scheinen, wie aus der Farbe zu schliessen, eine andere Konstitution zu haben als die Komplexe in Lösung. Auch hier gilt, dass aus der Zusammensetzung und Konstitution des Bodenkörpers nicht auf die Konstitution der Ionen in Lösung geschlossen werden darf (vgl. Seite 659).
¹⁴⁾ Holgersson, Lunds Univ. Arsskr. (2) **23**, 73 (1927); Natta und Passerini, G. **59**, 282 (1929). ¹⁵⁾ Natta und Passerini, G. **59**, 620 (1929).
¹⁶⁾ Donnan und Bassett, Soc. **81**, 939 (1902).
¹⁷⁾ Brode, Proc. Roy. Soc. [A] **118**, 286 (1928).
¹⁸⁾ Über die Konstitution der Lösungen von CoBr_2 in konzentrierter Bromwasserstoffsäure, bzw. CoJ_2 in konzentrierter Jodwasserstoffsäure liegen keine Arbeiten vor. In Analogie zum Chlorid ist den sich in diesen Lösungen befindenden Komplexen die angegebene Formel zugeschrieben worden.
¹⁹⁾ Brode und Morton, Proc. Roy. Soc. [A] **120**, 21 (1928).

Schichtengitter, wie sie die angeführten Hydroxyde und Halogenide aufweisen, treten nach *V. M. Goldschmidt*¹⁾ dann auf, wenn die Anionen natürliche Dipole sind, oder sich leicht deformieren lassen. *Bernal* und *Megaw*²⁾ haben kürzlich den Bindungscharakter bei verschiedenen Hydroxyden, darunter auch Kobalthydroxyd, eingehend untersucht und gefunden, dass bei diesem tatsächlich Bindung zwischen Ionen und Dipolionen vorliegt.

Bassett und *Croucher*³⁾ nehmen bei den Halogeniden (mit Ausnahme des Fluorids) Atombindung an. Zum gleichen Schluss kommt *Stelling* beim Chlorid⁴⁾ auf Grund der Untersuchung des Röntgen-K-Absorptionsspektrums des Chlors in dieser Verbindung. Die von *Stelling* beobachteten Erscheinungen können wohl auch auf Grund der Annahme deformierter Ionen gedeutet werden. Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Deformation zu (vgl. auch Tab. 3), so dass beim Jodid der Bindungscharakter am stärksten kovalent ist⁵⁾.

Bei den Additionsprodukten der Kobalthalogenide mit organischen Lösungsmitteln ist nichts sicheres über den Bindungscharakter bekannt. Die grosse Löslichkeit und die geringe elektrolitische Dissoziation beispielsweise der alkoholischen Lösungen sprechen dafür, dass Kobalt und Halogen hier weitgehend durch Atombindung miteinander verknüpft sind, während der Alkohol nur durch Dipolkräfte angelagert sein wird.

Pauling und *Huggins*⁵⁾ haben gezeigt, dass bei den Komplexionen $[\text{PdCl}_4]''$ und $[\text{PtCl}_4]''$ höchst wahrscheinlich Atombindung vorliegt. Das Gleiche darf wohl für die analog zusammengesetzten anionischen Kobaltkomplexe ausgenommen werden.

Rinman's Grün ist nach *Hedvall*⁶⁾, sowie *Natta* und *Passerini*⁷⁾ eine feste Lösung von Kobalt(II)oxyd in Zinkoxyd und besitzt ein Wurtzitgitter. Schon *Grimm* und *Sommerfeld*⁸⁾ haben darauf hingewiesen, dass Substanzen mit Zinkblende- und Wurtzitstruktur, also auch Zinkoxyd, kein Ionengitter besitzen, sondern ein Gitter mit Atombindung. Die an Stelle von Zink- ins Gitter eingebauten Kobaltatome werden in gleicher Weise gebunden sein.

Über die Bindungsverhältnisse beim Kobaltspinell, dem färbenden Bestandteil von *Thénard's* Blau liegen keine direkten Angaben vor. *Jander* und *Stamm*⁹⁾ haben bei Magnesium- und Zinkspinell auf Grund des Verhaltens bei der elektrischen Stromleitung und aus strukturellen Gründen auf das Vorliegen von Komplexionen

¹⁾ B. 60, 1263 (1927).

²⁾ Proc. Roy. Soc. [A] 151, 384 (1935).

³⁾ Soc. 1930, 1796.

⁴⁾ Z. El. Ch. 36, 605 (1930).

⁶⁾ Z. anorg. Ch. 86, 201 (1914).

⁵⁾ Z. Kryst. [A] 87, 205 (1934).

⁷⁾ G. 59, 620 (1929).

⁸⁾ Z. Phys. 36, 36 (1926); vgl. auch *Pauling* und *Huggins*, l. c.

⁹⁾ Z. anorg. Ch. 199, 165 (1931).

[MeO₄]'''''' mit Atombindung zwischen Metall und Sauerstoff geschlossen, diesen Befund aber aus chemischen Gründen als nicht sehr wahrscheinlich hingestellt. Weiter unten wird gezeigt werden, dass bei den Spinellen die Bindung des zweiwertigen Metalles an Sauerstoff im wesentlichen doch kovalent ist.

Für den mit in die Tabelle aufgenommenen Kobalt(II)cyan-Komplex ist, gleich wie bei den analog zusammengesetzten Eisen-cyankomplexen, Atombindung anzunehmen¹⁾.

Bezüglich der Absorptionsspektren ist zu bemerken, dass sie sich durch Lage, Form und Intensität der Absorptionsbanden unterscheiden können. Mit Ausnahme des Kobalt(II)cyan-Komplexes geben alle „roten“ Verbindungen des zweiwertigen Kobalts ein ähnliches Spektrum mit einem mehr oder weniger breiten Absorptionsband im Grün und nur einem ausgeprägten Maximum (vgl. Fig. 1, S. 674). Die Lage des Maximums kann allerdings um mehrere hundert Å variieren.

Leider fehlen Aufnahmen über die Lichtabsorption der wasserfreien Halogenide im sichtbaren Teil des Spektrums, was für unsere Betrachtungen eine empfindliche Lücke ist.

Die blauen Verbindungen zeigen, wie schon erwähnt, eine viel grössere Mannigfaltigkeit. So sind die Lösungen der Halogenide in organischen Flüssigkeiten unter sich und von den blauen wässrigen Lösungen verschieden²⁾. Dagegen weisen alle Verbindungen mit dem komplexen Anion [Co(X)₄]'' eine unverkennbare Analogie auf³⁾. Bei den Halogeniden ist diese Ähnlichkeit durch eine Analyse der Spektren durch *Brode* und *Morton*⁴⁾ besonders deutlich gemacht worden. Diesen ähnlich sind auch die Spektren der blauen und grünen Pigmente³⁾ und der Kobalt-Bor-Gläser⁵⁾.

Die Spektren dieser vergleichbaren blauen Substanzen besitzen ein breites Absorptionsband mit mehreren Maxima. In den Fällen, wo der Extinktionskoeffizient bestimmt werden kann, erweist er sich als rund 50 mal grösser als bei entsprechenden roten Lösungen. Die blauen Verbindungen absorbieren also im entsprechenden Wellenlängengebiet das Licht sehr viel stärker als die roten.

4. Auf Grund der Tabelle 1 lässt sich das Folgende über die zwei wichtigsten der oben diskutierten Farbtheorien der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts sagen:

¹⁾ Vgl. *Pauling*, Am. Soc. **53**, 1391 (1931).

²⁾ *Brode*, Am. Soc. **53**, 2457 (1931).

³⁾ *Hill* und *Howell* l. c.

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. [A] **120**, 21 (1928).

⁵⁾ *Brode*, Am. Soc. **55**, 939 (1933).

1) Die einfache, von *Hill* und *Howell* postulierte Beziehung zwischen Farbe und Koordinationszahl gilt nicht allgemein. Es gibt rote Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 und blaue bzw. grüne mit der Koordinationszahl 6. Wenn diese Beziehung auch nicht unbedingt zutrifft, so ist doch aus der Zusammenstellung ersichtlich, dass sie häufig erfüllt ist. Sie soll deshalb im folgenden als „Regel von *Hill* und *Howell*“ bezeichnet werden; es soll weiter unten gezeigt werden, worauf ihre Gültigkeit speziell bei Kobalt-Sauerstoffverbindungen beruht.

2) Aber auch der einfache Zusammenhang zwischen Bindungsart und Farbe nach der Theorie von *Bassett* und *Croucher* wird durch das vorgebrachte Tatsachenmaterial nicht restlos gestützt. Chlor und Brom sind in den wasserfreien Halogeniden, wie gezeigt, im wesentlichen ionogen gebunden, und trotzdem sind diese Verbindungen blau bzw. grün. Der Komplex $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ist gelb-rot gefärbt trotz Atombindung.

Dies führt zum Schluss, dass das Absorptionsspektrum und damit die Farbe der Kobaltverbindungen nicht von der Bindungsart allein, sondern auch vom Verbindungspartner abhängig ist. Es ist dies durchaus verständlich, denn verschiedene Verbindungspartner können in verschiedener Weise auf die für die Lichtabsorption massgebenden Elektronenniveaus einwirken. *Pauling*¹⁾ hat betont, dass man bei Krystallverbindungen und Komplexen verschiedene Arten von Atombindungen zu unterscheiden hat. Deshalb besitzt der Kobalt(II)cyan-Komplex, bei dem „oktaedrische“ Bindung wahrscheinlich ist, ein ganz anderes Spektrum als die $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexe, für die „tetraedrische“ oder „Vierecks-Bindung“ in Frage kommen.

Es lassen sich deshalb nur bei ähnlichen Verbindungspartnern Vergleiche anstellen, und die weitere Betrachtung soll auf die Sauerstoff- und Halogenverbindungen beschränkt bleiben. Es ergeben sich dann die folgenden Regelmässigkeiten:

Das nicht, oder nur durch schwache Dipolkräfte beeinflusste Kobaltion hat eine einfache Absorptionszone im Grün. Mit zunehmender Deformation des Anions, d. h. bei starker Annäherung oder gegenseitiger Durchdringung der Elektronenhüllen verschiebt sich die Absorptionszone nach längern Wellen, und die Farbe geht von rosa in rot-violett, blau und grün über. Dies erklärt die Farbverschiebung in der Reihe: hydratisiertes Ion, Hydroxyd, Fluorid, Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd, basisches Chlorid (bzw. Bromid), Chlorid, Bromid. Danach wäre zu erwarten, dass die wasserfreien Halogenide im sichtbaren Spektrum ebenfalls ein einfaches Absorptionsband zeigen wie die Sauerstoff-

¹⁾ Am. Soc. 53, 1391 (1931); vgl. auch *Pauling* und *Huggins*, l. c.

verbindungen, nur nach längern Wellen verschoben. Die Prüfung dieser Voraussage soll einer spätern Arbeit vorbehalten bleiben.

Ist die Bindungsart im wesentlichen kovalent, so liegt die Absorptionszone im Gelb und Rot. Sie besitzt mehrere Maxima und ist wesentlich intensiver als im ersten Falle. Variation der Verbindungspartner bewirkt charakteristische Veränderungen der Lage und Form der Extinktionskurven. Vergleichbare Verbindungen, wie der Komplex $[\text{Co}(\text{X})_4]''$ (einschliesslich $[\text{CoO}_4]''''''$) geben ein ähnliches Absorptionsspektrum, doch verschiebt sich auch bei diesen die Absorptionszone mit zunehmender Deformation des negativen Verbindungspartners nach längern Wellen. Es ist dies an der folgenden Reihe deutlich zu erkennen: $[\text{Co}(\text{OH})_4]''$, Al_2CoO_4 , $(\text{Co}, \text{Zn})\text{O}$, $[\text{CoCl}_4]''$, $[\text{CoBr}_4]''$, $[\text{CoJ}_4]''$ (vgl. Tab. 1).

3. Partikelabstand und Bindungscharakter.

Es ist weiter oben darauf hingewiesen worden, dass die Beurteilung der Bindungsart bei anorganischen Verbindungen oft Schwierigkeiten bereitet. Bei Krystallverbindungen besteht nun zwischen Bindungsart und Partikelabstand eine deutliche Beziehung, und der letztere kann unter Umständen zur Beurteilung der erstern herangezogen werden, und umgekehrt lassen sich bei Kenntnis der Bindungsart Schlüsse über den Partikelabstand ziehen. Da diese Beziehung bei der Diskussion der Konstitution der basischen Salze herangezogen werden soll, sei sie im folgenden etwas näher besprochen.

V. M. Goldschmidt hat gezeigt, dass bei Krystallen mit Ionenbindung der Partikelabstand additiv aus den Ionenradien berechnet werden kann¹⁾. Pauling und Huggins²⁾ konnten kürzlich nachweisen, dass auch beim Vorliegen von Atombindung sich der Partikelabstand additiv aus zwei konstanten Grössen, den „Atomradien“, ergibt. Die letzteren sind aber verschieden von den Ionenradien und sind bis zu einem gewissen Grade auch abhängig von der speziellen Art der Atombindung.

Aus den Tabellen von Goldschmidt bzw. Pauling und Huggins ergibt sich, dass der Partikelabstand bei gleichbleibenden Verbindungspartnern im Falle von Atombindung stets kleiner ist als bei Ionenbindung. Bei Verbindungen, bei denen beide Bindungsarten beteiligt sind, wird demnach der Partikelabstand einen Wert haben, der zwischen dem für Atom- und Ionenbindung liegt. Mit zunehmender Deformation der Ionen, d. h. mit fortschreitendem Überhandnehmen der Atombindung nimmt demnach der Partikelabstand ab³⁾. Es erscheint deshalb

¹⁾ B. 60, 1263 (1927).

²⁾ Z. Kryst. [A] 87, 205 (1934).

³⁾ Vgl. auch V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII (1926).

zulässig, die Abweichung des gefundenen Abstandes von dem aus den Ionenradien berechneten als ein qualitatives Mass für den Grad der Deformation der Ionen zu nehmen.

Als Stütze dieser Aussagen sind in den Tab. 2 und 3 einige Daten zusammengestellt. Dabei sind nur Substanzen berücksichtigt worden, die im Zusammenhang mit vorliegender Mitteilung von Interesse sind, es liessen sich noch eine grosse Anzahl weiterer Beispiele anführen.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, stimmen bei den Verbindungen mit weitgehend reiner Ionen- bzw. Atombindung die gefundenen mit den aus der Radiensumme berechneten Abständen gut überein.

Tabelle 2.

Atomabstände und Bindungsart bei Zink- bzw. Kobalt-Sauerstoffverbindungen¹⁾.

Verb.-Partner	Summe d. Ionenradien	Experimentell ermittelte Abstände und Bindungsart			Summe d. Atomradien
Zn—O	2,15	ZnO in CoO, 2,13, I. B. ²⁾ Zn(OH) ₂ in Co(OH) ₂ , 2,11, I. B. def. ⁴⁾	Al ₂ ZnO ₄ , ~1,98, A. B. ³⁾ α Zn(OH) ₂ , 2,03, I. B. stark def. ⁴⁾	ZnO, 1,97, A. B. ε Zn(OH) ₂ , 1,95, A.B. ⁵⁾	1,97
Co—O	2,14	CoO, 2,13, I. B. Co(OH) ₂ , 2,11, I. B. def.	Al ₂ CoO ₄ , 1,97, A. B. ³⁾ Co-Zn-D.-Hydr., 2,02, I. B. stark def. ⁴⁾	Co in ZnO, 1,96, A. B. —	1,96

Tabelle 3.

Atomabstände und Bindungsart bei Kobalthalogeniden⁶⁾.

Verbindg.	Summe der Ionenrad.	Summe der Atomrad.	Atomabst. gefunden	Proz. Abweichung der gef. Atomabst. v. Summe d. Ionenrad.
CoF ₂	2,15	1,96	2,09	2,8
CoCl ₂	2,63	2,31	2,52	4,2
CoBr ₂	2,78	2,46	2,64	5,0
CoJ ₂	3,02	2,65	2,83	6,3

¹⁾ Falls keine nähern Angaben über den Partikelabstand gemacht werden, so stammen diese aus dem Strukturbericht; die theoretischen Werte der Ionenradien sind den Tabellen von Goldschmidt (l. c.), diejenigen der Atomradien den Tabellen von Pauling und Huggins (l. c.) entnommen. Es bedeutet: I. B. = Ionenbindung, A. B. = Atombindung. ²⁾ Natta und Passerini, G. 59, 620 (1929).

³⁾ Strukturbericht; Machatschki, Z. Kryst. [A] 80, 416 (1931).

⁴⁾ Lotmar und Feitknecht, Z. Kryst. [A] 93, 368 (1936).

⁵⁾ Corey und Wyckoff, Z. Kryst. [A] 86, 8 (1933).

⁶⁾ Für diese Strukturen liegen z. T. keine genauern Parameterbestimmungen vor, die Partikelabstände sind für die idealisierten Strukturen berechnet, die wahren Werte sind möglicherweise z. T. noch etwas kleiner.

Beim Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd und beim α -Zinkhydroxyd wird nach *Lotmar* und *Feitknecht*¹⁾ durch Einschleiben einer Schicht von Fremdmaterial zwischen die Hydroxydschichten die Deformation der Hydroxylionen erhöht und der Abstand Metall-Sauerstoff verringert. Diese beiden Beispiele zeigen zugleich, dass keine lineare Beziehung zwischen Partikelabstand und Bindungsart besteht, denn der Abstand Metall-Sauerstoff nähert sich in diesen Verbindungen schon stark demjenigen bei Atombindung obschon die Bindung noch vorwiegend ionogen ist. Möglicherweise geht bei einem Minimalabstand der Übergang in den vorwiegend kovalenten Bindungszustand diskontinuierlich vor sich und ist bei Bindungspartnern wie den hier betrachteten zudem an eine Abnahme der Koordinationszahl von 6 auf 4 geknüpft.

Bei den Spinellen ist der Abstand Me(II)-O nicht genau bekannt. Bei älteren Untersuchungen wird er zu 1,75 Å angegeben²⁾. *Machatschki*²⁾ hat aber nachgewiesen, dass er beim Magnesiumspinell ungefähr 1,96 Å beträgt. Unter Berücksichtigung der etwas grösseren Dimensionen des Zink- bzw. Kobaltspinells sind die in der Tabelle 2 angegebenen Werte angenommen worden. Sie liegen sehr nahe den aus den Atomradien erhaltenen Werten, was für die früher gemachte Annahme spricht, dass der Bindungscharakter im wesentlichen kovalent ist, in Übereinstimmung mit der Lichtabsorption des Kobaltspinells.

Weiter oben ist die Farbverschiebung bei den Halogeniden damit in Zusammenhang gebracht worden, dass die Deformierbarkeit der Halogenionen mit zunehmendem Atomgewicht steigt. In Übereinstimmung damit nimmt die Abweichung der experimentell gefundenen Partikelabstände von der Summe der Ionenradien vom Fluorid zum Jodid zu (vgl. Tab. 3). Beim Jodid liegt der gefundene Abstand ungefähr in der Mitte zwischen der Summe der Ionen- und der der Atomradien, also auch bei diesem liegt noch bei weitem keine reine Atombindung vor, wie dies *Pauling* und *Huggins* annehmen³⁾.

Aus diesen Beziehungen ergibt sich nun auch eine Erklärung für die Regel von *Hill* und *Howell*. *V. M. Goldschmidt*⁴⁾ hat nachgewiesen, dass bei gleichbleibenden Bindungspartnern beim Übergang von 6- zu 4-Koordination der Partikelabstand um 5—8 % abnimmt. Nach obigem ist diese Abstandsverkleinerung mit einer Deformation der Ionen bzw. einer Änderung des Bindungscharakters verknüpft. Bei den hier untersuchten Verbindungen wird dabei die Bindung weitgehend kovalent, da nach *Pauling*⁵⁾ bei tetra-

¹⁾ *Lotmar* und *Feitknecht*, Z. Kryst. [A] **93**, 368 (1936).

²⁾ Strukturbericht; *Machatschki*, Z. Kryst. [A] **80**, 416 (1931).

³⁾ l. c. ⁴⁾ Vgl. z. B. Z. El. Ch. **34**, 453 (1928).

⁵⁾ Am. Soc. **49**, 765 (1927).

edrischer Anordnung der negativen Partikel um das Zentralatom Atombindung besonders leicht auftritt.

4. *Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der basischen Kobaltsalze.*

Zur Erleichterung der nachfolgenden Besprechung der Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution bei den basischen Kobaltsalzen sind in der Tabelle 4 die wichtigsten bis jetzt ermittelten Eigenschaften zusammengestellt.

Wie man sieht, erhält man bei allen Salzen der vier untersuchten Säuren blaue bzw. grüne und rote basische Salze. Die erstern bilden sich bei rascher Hydrolyse stets als erste Reaktionsprodukte. Sie sind bei höhern Konzentrationen unbeständig und wandeln sich in die „Roten“ um, eine Reaktion, die allerdings unter Umständen stark gehemmt ist. Sie werden leicht schon durch molekularen Sauerstoff oxydiert, während die „Roten“ gegen Oxydationsmittel wesentlich beständiger sind.

Diese basischen Kobaltsalze sind entweder nach dem Prinzip der „Doppelschichtengitter“ oder der „Einfachschichtengitter“ gebaut. Beim ersten sind Hauptschichten vom Bau wie beim reinen Hydroxyd unterteilt von Zwischenschichten von Salz oder basischem Salz, beim zweiten ist ein Teil der Hydroxylionen der Hydroxydschichten durch andere Anionen ersetzt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, eine neue Grösse einzuführen, die als „Zellteilstück“ bezeichnet wurde. Bei Einfachschichtengittern entspricht ein Zellteilstück einem hexagonalen Prisma mit einem Formelgewicht $\text{Co}(\text{OH})_x\text{X}_y$; seine Dimensionen sind durch c' , der Höhe des Prismas, entsprechend dem Schichtenabstand, und a' , der Länge der Kante der Grundfläche, entsprechend dem Abstand zweier Kobaltionen charakterisiert¹⁾. Bei Doppelschichtengittern ist das Zellteilstück ein prismatischer Gitterbezirk von der Höhe c' gleich dem Abstand zweier Hauptschichten und mit einer Grundfläche von der Kantenlänge a' gleich dem Abstand zweier Kobaltionen in der Hauptschicht; es enthält ein Formelgewicht $\text{Co}(\text{OH})_2$, $n \text{Co}(\text{OH})_x\text{X}_y$ ²⁾. Die für die verschiedenen basischen Salze erhaltenen Werte für a' und c' sind mit in die Tabelle 4 aufgenommen.

Das basische Nitrat und die basischen Halogenide mit Doppelschichtengitter sind blau-grün, bzw. grün gefärbt, diejenigen mit Einfachschichtengitter sind „rot“. Die erstern sind zugleich hydroxydreicher. Es ist auffallend, dass bei den Halogeniden die halogenidärmere Verbindung grün ist; es ist dies ein Zeichen, dass nicht die Halogenionen für die Farbe massgebend sind.

¹⁾ Feitknecht, Helv. 19, 467 (1936).

²⁾ Feitknecht, Helv. 20, 177 (1937).

Tabelle 4.
Eigenschaften der basischen Kobaltsalze¹⁾.

Zusammensetzung	Farbe	Bauprinz.	a' (in Å)	e' (in Å)	Beständigkeit
CoSO ₄ , 3 Co(OH) ₂ ²⁾ , ca. 4 H ₂ O	blau-grün	D. G.	3,13— 3,16	9,2— 9,6	ca. 1 × 10 ⁻² — 2 × 10 ⁻¹ -m, reaktionsträge
2 CoSO ₄ , 3 Co(OH) ₂ ³⁾ , 5 H ₂ O	rosa	D. G.	3,17	10,6	grösser als ca. 2 × 10 ⁻¹ -m
2 CoSO ₄ , 3 Co(OH) ₂ ²⁾	blau	D. G.	3,17	9,8	—
CoCl ₂ , 9 Co(OH) ₂ ³⁾	grün	D. G. ⁴⁾	3,13	8,2	metastabil, reaktionsfähig
CoCl ₂ , 3 Co(OH) ₂ ³⁾	rot-viol.	E. G. ⁵⁾	3,22	5,50	3,5 × 10 ⁻² , gesätt.
CoBr ₃ , 9 Co(OH) ₂ ⁶⁾	grün	D. G. ⁴⁾	3,13	8,2	wahrsch. nur metastabil, sehr reaktionsträge
CoBr ₂ , 3 Co(OH) ₂ ⁶⁾	rot-viol.	E. G. ⁵⁾	3,23	5,91	Bildung nur bei höherer Temper. oberh. ca. 0,5-m
Co(NO ₃) ₂ , 6 Co(OH) ₂ ⁷⁾	blau-grün	D. G. ⁸⁾	3,13	9,15	wahrsch. nur metastabil, sehr reaktionsträge
Co(NO ₃) ₂ , 3 Co(OH) ₂ ⁷⁾	rosa-viol.	E. G. ⁸⁾	3,17	6,95	Bildung b. höherer Temp. rasch oberhalb ca. 0,5-m

Beim Sulfat gibt es kein basisches Salz mit Einfachschichtengitter. Die rote Verbindung ist auch hier die salzreichere. Da die Konstitution der basischen Sulfate noch ungenügend untersucht ist, soll vorläufig von einer eingehenderen Diskussion der Farbunterschiede bei diesen Verbindungen abgesehen werden.

5. Die Aufnahme der Absorptionsspektren der basischen Kobaltsalze.

Zur genaueren Charakterisierung der Lichtabsorption der basischen Kobaltsalze wurden die Absorptionsspektren aufgenommen. Da diese Verbindungen nur im festen Zustand und nur in disperser Form erhalten werden können, so konnte nur das Spektrum des von den Salzen diffus reflektierten Lichtes aufgenommen werden.

Diese Reflexionsspektren besitzen den Nachteil, dass die absolute Intensität der Absorption, d. h. der Extinktionskoeffi-

¹⁾ Es bedeutet: D. G. = Doppelschichtengitter, E. G. = Einfachschichtengitter.

²⁾ Feitknecht und Fischer, Helv. **18**, 40 (1935).

³⁾ Feitknecht und Fischer, Helv. **18**, 555 (1935).

⁴⁾ Feitknecht und Lotmar, Z. Kryst. [A] **91**, 136 (1935).

⁵⁾ Feitknecht, Helv. **19**, 467 (1936).

⁶⁾ Feitknecht und Fischer, Helv. **19**, 450 (1936).

⁷⁾ Feitknecht und Fischer, Helv. **19**, 1242 (1936).

⁸⁾ Feitknecht, Helv. **20**, 177 (1937).

zient nicht ermittelt werden kann, da die vom Licht durchgesetzten Schichtdicken unbekannt und bei verschiedenen Substanzen verschieden sind. Aus diesem Grunde ist das Verhältnis von absorbiertem und reflektiertem Licht abhängig vom Dispersitätsgrad und der Ausbildungsform des Pulvers. Der „Weissgehalt“ des reflektierten Lichtes wird durch Erhöhung des Dispersitätsgrades vermehrt. Dieser Effekt kann durch Einbetten des Pulvers in eine Flüssigkeit mit ähnlichem Brechungsexponenten verringert werden.

Es wurde deshalb bei der Aufnahme der Reflexionspektren wie folgt verfahren. Auf einer Glasplatte wurde eine ausgemessene Fläche mit reinem Paraffinöl bestrichen und das zu untersuchende Pulver in dünner Schicht aufgestreut. Damit wurde erreicht, dass das Pulver auf der Platte haften blieb und zugleich der „Weisseffekt“ vermindert wurde. Die farbige Fläche wurde vor dem Spalt eines Spektrographen aufgestellt und von schräg vorne mit einer Glühlampe beleuchtet. Von jeder Probe wurde eine Reihe von Aufnahmen mit gleicher Lichtintensität, aber mit in geometrischer Progression zunehmenden Belichtungszeiten hergestellt. Zur Eichung der Lichtquelle wurden in gleicher Weise eine Reihe von Aufnahmen mit einer weissen Substanz, basischem Magnesiumcarbonat angefertigt.

Zur Auswertung der Spektralaufnahmen wurden diese mit einem Mikrophotometer photometriert. Es ergab sich empirisch, dass bei schwachen und mittleren Schwärzungen, d. h. im Gebiet der Gültigkeit des *Schwarzschild'schen* Gesetzes, die Photometerkurven verschieden lang belichteter Aufnahmen gleicher Substanzen ungefähr parallel verliefen, und die Veränderung des Abstandes bei Verdoppelung der Belichtungszeit ungefähr konstant war.

Fussend auf diesem Ergebnis wurden die Höhenunterschiede der Photometerkurven entsprechend belichteter Spektren der weissen und der gefärbten Substanz jeweilen an den Stellen, wo die oben erwähnte einfache Beziehung herrschte, ermittelt. Durch die Kombination der Vermessungen mehrerer verschieden lange belichteter Spektren konnte eine „Extinktionskurve“ für das gewünschte Wellenlängengebiet konstruiert werden. Leider reichte der zur Verfügung stehende Spektralapparat nur bis ca. $650 \mu\mu$. Im kurzwelligen Gebiet wurde nur bis zur Wellenlänge der Quecksilberlinie $436 \mu\mu$, die stets zum Eichen der Aufnahmen verwendet wurde, vermessen, da für den vorliegenden Zweck nur die Absorption bei längern Wellen von Interesse war.

In den Kurven der Fig. 1 und 2 sind diese Höhenunterschiede der Photometerkurven der Spektren als Ordinate eingetragen. Diese Höhe gibt wenigstens ein qualitatives Mass für die Stärke der Absorption. Sie ist, wie aus der Theorie der Schwärzung der

photographischen Platte und der Theorie der Photometrierung folgt¹⁾, wenigstens annähernd dem $\log \frac{I_w}{I_f}$ proportional, wenn mit I_w die vom weissen Vergleichstoff, mit I_f die vom farbigen Pulver reflektierte Lichtmenge bezeichnet wird.

Die untersuchten farbigen Substanzen reflektierten im ganzen Spektralbereich weniger als der Vergleichskörper, vor allem die blauen und grünen Verbindungen. Da uns nur Lage und Form der Absorptionsspektren interessieren, sind, um eine bequeme Vergleichung der verschiedenen Stoffe vornehmen zu können, die einzelnen Kurven durch Parallelverschiebung in der Richtung der Ordinatenachse einander in der Weise angeglichen worden, dass die Minima der Absorption ungefähr die gleiche Höhe haben.

6. Konstitution und Farbe der „roten“ basischen Kobaltsalze.

Neben den basischen Salzen wurden vergleichsweise auch die Absorptionsspektren einiger weiterer roter Kobaltverbindungen aufgenommen.

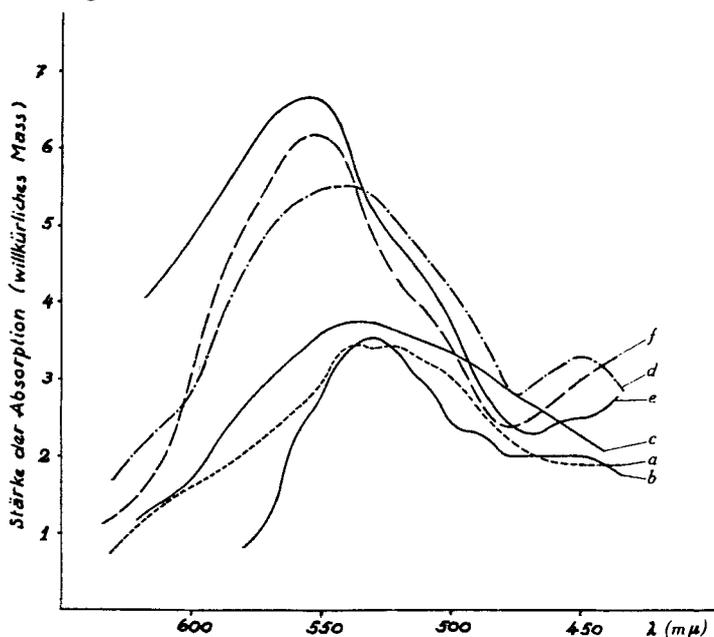


Fig. 1.

- a) Kobalt-Magnesiumoxyd; b) Kobalhydroxyd; c) Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd; d) basisches Kobaltnitrat; e) basisches Kobaltchlorid; f) basisches Kobaltbromid.

Um unser Aufnahmeverfahren mit demjenigen von *Hill* und *Howell* vergleichen zu können wurde das „Kobaltrosa“, Mischkrystalle von Kobalt- und Magnesiumoxyd, untersucht.

¹⁾ Vgl. *Ornstein-Moll-Burger*, Objektive Spektralphotometrie (1932).

Die von uns erhaltene Absorptionskurve (Fig. 1a) entspricht ganz der von *Hill* und *Howell* angegebenen, sie zeigt ein breites flaches Maximum bei 520 bis 540 $m\mu$ mit einer schwachen Einsattelung, ein Zeichen, dass die beiden Aufnahmeverfahren vergleichbare Resultate liefern.

Da die Struktur der basischen Salze auf die des Hydroxyds zurückzuführen ist, wurde auch das Absorptionsspektrum des reinen Hydroxyds aufgenommen. Dieses gibt ein deutlich schmäleres Absorptionsband, das Maximum liegt aber ungefähr an der gleichen Stelle. Der Abstand Kobalt-Sauerstoff ist bei beiden ungefähr gleich gross, so dass diese Übereinstimmung zu erwarten ist. Andererseits ist verständlich, dass sich die Absorptionskurven nicht decken, da die Nachbarschaft der Kobaltionen in beiden Fällen verschieden ist. Das Maximum der Absorption liegt wie zu erwarten bei grössern Wellenlängen als beim hydratisierten Ion (vgl. Tab. 1).

Im fernern wurde das Spektrum des Kobalt-Zink-Doppelhydroxyds¹⁾ aufgenommen. Dieses kann nur sehr unvollkommen kristallisiert und als hochdisperses Gel erhalten werden²⁾. Es trocknet zu rosa-violett gefärbten „kompaktdispersen“ Körnern ein, diese wurden pulverisiert und wie üblich auf eine Glasplatte aufgetragen. Zur Verwendung kam ein Präparat, das zu 30% aus Kobalt- und 70% aus Zinkhydroxyd bestand und röntgenographisch als Doppelhydroxyd erwiesen war.

Das Absorptionsspektrum zeigt ein breites Band mit einem flachen Maximum. Die Absorption erstreckt sich bis zu wesentlich längern Wellen als beim reinen Hydroxyd; wie weiter oben schon erwähnt ist dies in Übereinstimmung mit dem kleinern Abstand und der stärkern Deformation der Ionen. Die grosse Breite des Absorptionsbandes steht möglicherweise mit der starken Fehlordnung dieser Substanz im Zusammenhang, denn diese bedingt Unterschiede im Deformationsgrad der Ionen.

Die verhältnismässig grosse Ausdehnung des Absorptionsbandes beim Kobalt-Magnesiumoxyd ist möglicherweise auch auf eine solche Fehlordnung zurückzuführen, die, wie *Hengstenberg* und *Mark*³⁾ zuerst nachgewiesen haben, bei Mischkristallen stets zu erwarten ist.

Das rosafarbige basische Nitrat gibt ebenfalls ein breites Absorptionsband. Die Absorption ist wesentlich intensiver als bei den vorhergehenden Substanzen und das Maximum ist noch etwas weiter nach Rot verschoben.

Kürzlich wurde gezeigt, dass diese Verbindung ein Einfachschichtengitter besitzt; der vierte Teil der Hydroxylionen ist, statistisch verteilt, durch Nitrationen ersetzt. Ein Sauerstoffatom

¹⁾ *Feitknecht* und *Lotmar*, *Helv.* **18**, 1369 (1935).

²⁾ *H. W. Kohlschütter*, *Koll. Z.* **77**, 229 (1936).

³⁾ *Z. Phys.* **61**, 415 (1930).

des Nitrations tritt an Stelle des Hydroxylions, die beiden restlichen Sauerstoff- und das Stickstoffatom füllen den durch die Vergrößerung des Schichtenabstandes verfügbar werdenden Raum aus. Nach den von *Lotmar* und *Feitknecht*¹⁾ bei den basischen Salzen mit Doppelschichtengitter und bei den Doppelhydroxyden gemachte Erfahrungen müsste diese Vergrößerung des Schichtenabstandes eine Verringerung des Abstandes zwischen den Kobalt- und den Hydroxylionen bedingen. Röntgenographisch kann diese nicht festgestellt werden, und die bei den Doppelschichtengittern damit Hand in Hand gehende Kontraktion der Schichten wird bei der vorliegenden Substanz offenbar durch die Raumbeanspruchung des Nitrations verhindert.

Die Lage des Maximums der Lichtabsorption spricht nun aber für eine derartige Abstandsverringerng und stärkere Deformation der Ionen, die mindestens ebenso gross ist, wie beim Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd.

Ferner ist es sehr wahrscheinlich, dass die in die Hydroxylionenschicht hineinragenden Sauerstoffatome der Nitrationen nicht in der gleichen Ebene liegen wie die Hydroxylionen. Sie sind vielmehr etwas nach aussen verschoben; andernfalls würde nämlich der Abstand der in der Zwischenschicht liegenden Sauerstoffatome des Nitrations zu den Hydroxylionen der gleichen Schicht beträchtlich kleiner als zu den der benachbarten, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

Auch bei dieser Verbindung ist die grosse Breite des Absorptionsbandes möglicherweise im Zusammenhang mit der röntgenographisch nachgewiesenen starken Fehlordnung des Gitters.

Die beiden roten basischen Halogenide geben ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum, mit einem Maximum bei 550 $\mu\mu$. Es ist charakteristisch, dass beim Chlorid die Absorption etwas ausgedehnter und intensiver ist, als beim Bromid. Es spricht dies dafür, dass die Halogenionen nicht direkt für die Farbe verantwortlich sind. Nach den früher mitgeteilten Überlegungen würde dies bedeuten, dass der Abstand Kobalt-Halogenion beträchtlich grösser ist als bei den reinen Halogeniden.

Die beiden Verbindungen besitzen Einfachschichtengitter, der vierte Teil der Hydroxylionen des Hydroxyds ist in gesetzmässiger, vorläufig noch unbekannter und bei beiden Substanzen verschiedener Weise durch Halogenionen ersetzt. Dabei ist der gegenseitige Abstand der Kobaltionen (vgl. Tab. 4) fast gleich, der Schichtenabstand beträchtlich grösser als beim Hydroxyd. Die Vergrößerung des Schichtenabstandes dürfte wiederum eine Verkleinerung des Abstandes der Kobalt- und der Hydroxylionen nach sich ziehen.

¹⁾ Z. Kryst. [A] 93, 368 (1936).

Aus räumlichen Gründen ist es nicht möglich, dass die Halogenionen in der gleichen Ebene liegen wie die Hydroxylionen, sie müssen, ähnlich wie schon beim Nitrat angenommen wurde, nach der Mitte zwischen den Schichten verrückt sein. Es lässt sich abschätzen, wie weit ungefähr die Halogenionen aus der Ebene der Hydroxylionen verschoben sind, und wie gross der Abstand zwischen den Kobalt- und Halogenionen wird, wenn in erster Annäherung die Ionen kugelförmig angenommen werden.

Für die Radien der Halogenionen wurden die bekannten Werte von *V. M. Goldschmidt* eingesetzt, für den äussern Radius des Hydroxylions die Hälfte des Abstandes zweier Hydroxylionen im Kobaltdihydroxyd¹⁾. Die Hydroxylionenschicht ist, wie erwähnt, an die Kobaltionenschicht herangerückt, nach der Lage des Absorptionsmaximums noch weiter als beim Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd. Als oberer Grenzwert wurde der für diese Substanz gefundene Abstand eingesetzt. Es wurde nun berechnet, wie weit die Halogenionen aus der Hydroxylionenschicht herausgerückt werden müssen, bis sie die Hydroxylionen dieser Schicht nur noch berühren, und wie gross dann der Abstand Kobalt-Halogen wird. Im weitern wurde unter der Annahme, dass die Schichten wie beim reinen Hydroxyd übereinandergelagert sind auch noch berechnet, wie gross der Abstand der Halogenionen zu den Hydroxylionen der benachbarten Schicht bei dieser Anordnung wird.

Tabelle 5.
Ionenabstände bei basischen Kobalthalogeniden mit E.G.

Verbindung	Co—X in CoX ₂	Summe d. Innen- radien	Für bas. Salze berechnete Abstände		
			Co—X	X—OH (gl. Schicht)	X—OH (benach. barte Schicht)
Co(OH) _{1,5} Cl _{0,5}	2,52	2,63	2,72	3,40	3,20
Co(OH) _{1,5} Br _{0,5}	2,64	2,78	3,02	3,55	3,22

Die so erhaltenen Abstände sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Wie man sieht, wird bei dieser Anordnung der Ionen der Abstand Kobalt-Halogenion wirklich wesentlich grösser, als bei den reinen Halogeniden, und auch grösser als die Summe der Ionenradien. Die Unterschiede sind beim Bromid grösser, und dies ist wohl auch der Grund, dass sich bei dieser Verbindung die leichtere Deformierbarkeit des Bromions in der Farbe nicht mehr äussert.

Bei den gemachten Annahmen wird, wie aus der Tabelle ersichtlich, der Abstand der Halogenionen zu den Hydroxylionen der

¹⁾ Lotmar und Feilkecht, Z. Kryst. [A] 93, (1936).

benachbarten Schicht ein wenig kleiner als die Summe der Radien. Dies spricht dafür, dass die Hydroxylionen noch etwas näher an die Kobaltionen herangerückt sind als angenommen wurde, wie dies auch aus der Lage des Maximums der Absorptionsbande geschlossen wurde.

7. *Konstitution und Farbe der blauen und grünen basischen Kobaltsalze.*

In der Figur 2 sind einige Absorptionsspektren von blauen und grünen Verbindungen des zweiwertigen Kobalts wiedergegeben. Die Kurven für Kobaltspinell und *Rinman's Grün* gleichen weitgehend den von *Hill* und *Howell* für diese Substanzen mitgeteilten; sie besitzen ein Absorptionsband mit drei mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Maxima, das beim *Rinman's Grün* bei etwas längern Wellen liegt, als beim Spinell. Beim *Rinman's Grün* konnte nebstdem eine von 520 $m\mu$ allmählich nach kürzern Wellen ansteigende Absorption festgestellt werden, die scheinbar *Hill* und *Howell* entgangen ist.

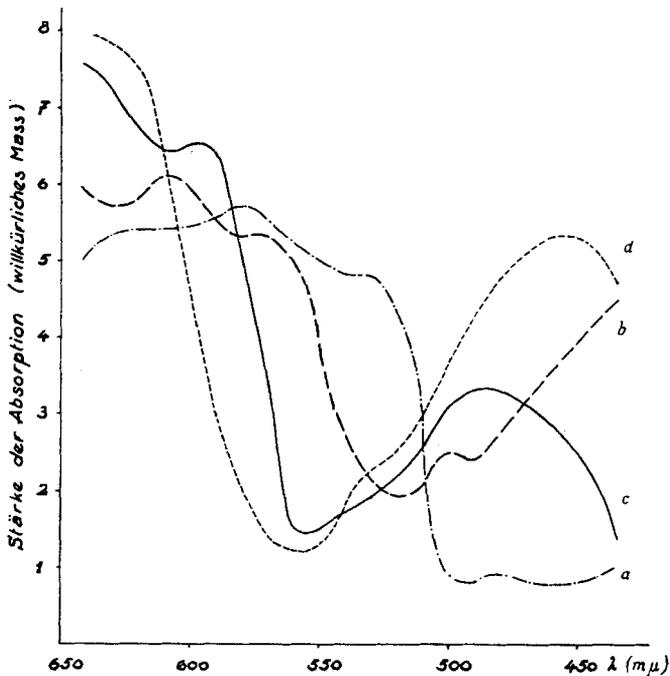


Fig. 2.

a) *Thénard's* Blau; b) *Rinman's* Grün; c) grünes basisches Kobaltnitrat; d) grünes basisches Kobaltbromid.

Der Übersichtlichkeit halber sind nur Kurven von zwei grünen basischen Salzen in der Figur 2 aufgenommen worden.

Ein blaugrünes basisches Sulfat gab ein Spektrum, das sehr ähnlich demjenigen von basischem Nitrat war. Das basische Chlorid konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht in der gewünschten Form erhalten werden und wurde deshalb nicht untersucht.

Da der zur Verfügung stehende Spektrograph nur bis zu $650\text{ m}\mu$ reichte, konnte die im längerwelligen Rot liegende Absorption nicht mehr erfasst werden. Trotz dieser Einschränkung ist die Analogie zwischen den Spektren der grünen basischen Salze und demjenigen von *Rinman's* Grün unverkennbar.

Das langwellige Absorptionsband des basischen Nitrats ist etwas weiter nach Rot verschoben als dasjenige von *Rinman's* Grün, hat aber, soweit es erfasst werden konnte, eine ähnliche Form wie das letztere. Das basische Bromid zeigt eine noch stärkere Rotverschiebung, so dass nur ein kleiner Teil des langwelligen Absorptionsbandes erfasst werden konnte, aus Analogie zum Nitrat ist aber zu schliessen, dass es ebenfalls eine kompliziertere Form hat. Beide Verbindungen zeigen nebstdem ebenfalls ein zweites schwächeres Absorptionsgebiet im Blau und Violett.

Aus der Lichtabsorption folgt demnach, dass in diesen Verbindungen kovalent gebundenes Kobalt vorhanden sein muss. Bei Doppelschichtengittern ist zwischen zwei strukturell verschieden angeordneten Metallionen zu unterscheiden, denjenigen der Hauptschichten und denjenigen der Nebenschichten. Nach den Erfahrungen beim Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd ist das Kobalt der Hauptschichten vorwiegend ionogen gebunden. Für die Lichtabsorption, wie sie durch die Absorptionsspektren der Fig. 2 gekennzeichnet ist, kommt also nur das Kobalt der Zwischenschichten in Frage, das demnach kovalent gebunden sein muss.

Kovalent gebundenes Kobalt absorbiert rund fünfzigmal intensiver als ionogen gebundenes (vgl S. 668), deshalb ist es verständlich, dass bei diesen Verbindungen nur die Lichtabsorption des erstern in Erscheinung tritt, obschon es nur den vierten Teil des gesamten Kobaltgehaltes ausmacht.

Das im Gitter strukturell verschieden angeordnete Kobalt unterscheidet sich also auch durch seine Bindungsart. Beim basischen Sulfat und Nitrat sind es ähnlich wie beim *Rinman's* Grün nur Bindungen Kobalt-Sauerstoff, die kovalent sind, bei den basischen Halogeniden kommen auch Bindungen Kobalt-Halogen dafür in Frage und dies ist wahrscheinlich der Grund für die weitere Rotverschiebung der Lichtabsorption.

Im Zusammenhang mit der kovalenten Bindung steht die früher erörterte¹⁾ lockere Raumerfüllung in den Zwischenschichten. Bei salzartigen Verbindungen scheint, wie sich an verschiedenen Beispielen zeigen lässt, die Packung bei kovalenter Bindung stets lockerer zu sein als bei ionogener.

Diese Ergebnisse werfen auch einiges Licht auf die Frage nach der Natur des frischgefällten blauen Kobalhydroxyds. Kürzlich wurde gezeigt²⁾, dass diese eine ähnliche Konstitution wie das Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd hat, d. h. aus parallel gelagerten, geordneten Schichten und Zwischenlagen von ungeordnetem Kobalhydroxyd besteht. Die Hauptschichten werden wie beim Doppelhydroxyd im wesentlichen Ionenbindung aufweisen, während das Kobalt der Zwischenschichten kovalent gebunden ist und so der Träger der blauen Farbe ist. Dieses blaue Kobalhydroxyd und seine Umwandlung in das rosafarbige wird gegenwärtig noch weiter untersucht.

Das in den Zwischenschichten kovalent gebundene Kobalt dieser Verbindungen unterscheidet sich auch hinsichtlich seiner chemischen Reaktionsfähigkeit von dem in den Hauptschichten ionogen gebundenen. So wird es viel leichter oxydiert, wie dies beim blauen Kobalhydroxyd und bei den grünen basischen Salzen nachgewiesen wurde²⁾. Dies äussert sich auch darin, dass die grünen basischen Salze auch im trockenen Zustand aus der Luft Sauerstoff aufnehmen, während die roten vollkommen beständig sind (vgl. S. 671).

8. Zusammenfassung.

1. Das bis dahin über die Ursachen der Farbverschiedenheit der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts bekannte Tatsachenmaterial und die darüber aufgestellten Theorien werden diskutiert. Auf Grund einer tabellarischen Zusammenstellung geeigneter Verbindungen wird geschlossen, dass kein allgemeingültiger einfacher Zusammenhang zwischen Farbe und Koordinationszahl, oder Farbe und Bindungsart besteht. Die weiteren Betrachtungen werden auf Verbindungen von Kobalt mit Halogen und Sauerstoff, bez. Sauerstoffsäuren beschränkt.

2. Das nicht oder nur schwach deformierte Kobaltion ist rosafarbig, mit zunehmender Deformation verschiebt sich die Absorptionszone nach längern Wellen, die Farbe vertieft sich, wird rot-violett, blau und schliesslich grün.

Bei vorwiegend kovalenter Bindung ist die Absorptionszone im sichtbaren Gebiet komplizierter, d. h. sie weist mehrere

¹⁾ Feitknecht, *Helv.* **19**, 467 (1936); **20**, 177 (1937).

²⁾ Feitknecht und Bédert, *Verhandl. Schweiz. Nat. Ges.* **1936**, 282.

Maxima auf, und die Absorption ist ungefähr fünfzigmal intensiver; sie liegt bei beträchtlich längern Wellen, als wenn bei gleichen Verbindungspartnern die Bindung ionogen ist. Die entsprechenden Verbindungen sind deshalb blau oder grün gefärbt, und zwischen Farbe und Deformierbarkeit des negativen Verbindungspartners besteht eine ähnliche Beziehung wie bei ionogener Bindung.

3. Am Beispiel einiger Zink- und Kobaltverbindungen wird gezeigt, dass der Partikelabstand zur qualitativen Beurteilung der Stärke der Deformation der Ionen herangezogen werden kann.

4. Die Eigenschaften der bis jetzt näher untersuchten basischen Kobaltsalze werden tabellarisch zusammengestellt und auf die Zusammenhänge zwischen Farbe und andern Eigenschaften hingewiesen. Beim Nitrat und bei den Halogeniden sind die basischen Salze mit Einfachschichtengitter rot, diejenigen mit Doppelschichtengitter grün gefärbt.

5. Es wird ein einfaches Verfahren zur Aufnahme von Absorptionsspektren fester disperser Stoffe beschrieben.

6. Die Absorptionsspektren einiger roter fester Kobaltverbindungen werden wiedergegeben, und zwar diejenigen von Kobalhydroxyd, Kobalt-Magnesiumoxyd, Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd, basischem Kobaltnitrat, basischem Kobaltchlorid und basischem Kobaltbromid. Das Maximum der Absorption verschiebt sich in der angegebenen Reihenfolge nach Rot (d. h. bei den beiden basischen Halogeniden liegt es bei der gleichen Wellenlänge). Die Breite des Absorptionsbandes scheint im Zusammenhang mit dem Fehlordnungsgrad des Gitters zu stehen.

Die Lage des Maximums der Lichtabsorption gestattet, die früher gemachten Angaben über die Konstitution der roten basischen Salze zu präzisieren. Der Abstand zwischen Kobalt- und Hydroxylionen ist kleiner als beim Hydroxyd; die Halogenionen liegen nicht in der gleichen Ebene wie die Hydroxylionen, sie sind vielmehr nach der Mitte zwischen den Schichten verschoben. Der Abstand zwischen den Kobalt- und Halogenionen wird dadurch grösser als der Summe der Ionenradien entspricht, so dass keine direkte Beeinflussung der Lichtabsorption der Kobaltionen durch die Halogenionen zu erwarten ist. Die Rotverschiebung ist vielmehr durch die stärkere Deformation der Hydroxylionen bedingt.

7. Die blaugrünen und grünen basischen Salze geben ein Absorptionsspektrum ähnlich demjenigen des *Rinman's* Grün. Daraus und aus der Lichtabsorption des Kobalt-Zink-Doppelhydroxyds wird geschlossen, dass das in den Zwischenschichten eingelagerte Kobalt kovalent, das der Haupt-

schichten im wesentlichen ionogen gebunden ist. Da kovalent gebundenes Kobalt das Licht viel stärker absorbiert, so ist das Kobalt der Zwischenschichten allein für die Lichtabsorption massgebend.

8. Es ist anzunehmen, dass auch bei den übrigen basischen Salzen mit Doppelschichtengitter, z. B. denjenigen des Zinks, der Bindungscharakter in den Haupt- und Zwischenschichten ein verschiedener ist. Diese basischen Salze sind demnach Beispiele von Verbindungen, in denen ein und dasselbe metallische Element in verschiedenem Bindungszustand vorkommt.

9. Die verschiedene Bindungsart des Kobalts äussert sich auch in der chemischen Reaktionsfähigkeit vor allem Oxydationsmitteln gegenüber; das kovalent gebundene Kobalt wird viel leichter oxydiert.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

87. β -Carotinal, ein Abbauprodukt des β -Carotins

von P. Karrer und U. Solmssen.

(28. V. 37)

Die Konstitutionsaufklärung des β -Carotins, die in mehrjährigen Arbeiten unseres Laboratoriums seinerzeit ausgeführt wurde¹⁾, stützte sich im wesentlichen auf die Ergebnisse des oxydativen Abbaus dieses Pigments mit Ozon und Kaliumpermanganat. Hierbei wurden kleinere Spaltstücke erhalten (Geronsäure, α, α -Dimethylglutarsäure, α, α -Dimethyl-bernsteinsäure, Dimethylglutarsäure, Essigsäure). Wir haben jetzt versucht, Zwischenprodukte des Kaliumpermanganatabbaus des β -Carotins zu fassen; unter bestimmten Oxydationsbedingungen entstehen mehrere solche. Ein Hauptprodukt des gemässigten Abbaus des β -Carotins mit Permanganat beschreiben wir nachstehend; wir geben ihm den Namen β -Carotinal.

Die nach der Permanganatoxydation entstandenen Spaltprodukte des β -Carotins wurden durch chromatographische Adsorptionsanalyse in der Calciumhydroxydsäule getrennt. Im oberen Teil der Röhre fanden sich mindestens zwei hypophasische Pigmente, deren Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff bei 518, 489 und 454 m μ bzw. 490 und 460 m μ lagen. Hierauf folgte eine breite, rot

¹⁾ Karrer und Helfenstein, *Helv.* **12**, 1142 (1929); Karrer, Helfenstein, Wehrli, Wettstein, *Helv.* **13**, 1084 (1930); Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf, *Helv.* **14**, 614 (1931); Karrer, Morf, *Helv.* **14**, 1033 (1931).