

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef  
Universität in Szeged.  
Direktor: Prof. A. v. KISS.

## Über den Wechsel der Koordinationszahl als Ursache der Farbenänderung bei den Kobaltosalzlösungen.

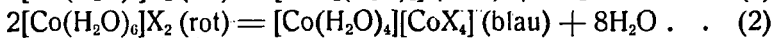
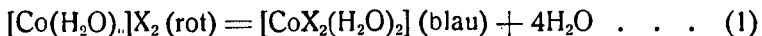
Von A. v. KISS

Nach Untersuchungen von P. CSOKÁN und M. RICHTER.

Mit 5 Figuren im Text.

### Einleitung.

Zur Erklärung der Farbwechsel von Kobaltosalzlösungen wurde die Hydrat-, bzw. die Komplextheorie herangezogen (1). Der Farbwechsel von Rot zu Blau wird allgemein von den Anhängern der beiden Theorien mit der Änderung der Koordinationszahl von sechs auf vier:



erklärt. D. h. es sollen alle blau, bzw. rot gefärbten Kobaltosalze nach der Koordinationszahl vier, bzw. sechs aufgebaut sein. Neulich hat sich Dirking (2) an diese Auffassung angeschlossen. Die von ihm angeführten experimentellen Tatsachen haben uns veranlasst die Untersuchungen in verschiedenen Richtungen zu ergänzen. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten und darauf hinweisen, dass solch eine steife Einteilung kaum zulässig ist.

### Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf frühere Arbeiten (3). Der Kürze wegen werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt angesehen.

$\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CoSO}_4$  puriss. nickelfrei von Merck wurden ohne vorherige Reinigung benutzt, bzw. durch Um-

krystallisieren gereinigt.  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  wurde aus frisch gefälltem  $\text{CoCO}_3$  durch Auflösen von p. a.  $\text{HClO}_4$  bereitet. Das Rohprodukt wurde zweimal umkrystallisiert.  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  wurde aus  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$  bereitet und das Rohprodukt durch Umkrystallisieren gereinigt.  $\text{CoCl}_2$  wasserfrei wurde aus wasserhaltigem  $\text{CoCl}_2$  durch Erhitzen in trockenem  $\text{HCl}$  Strom hergestellt (4). Wasserfreies  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  wurde nach Hantzsch und Shibata bereitet (24). Die Konzentrationen der benützten Kobaltsalzlösungen wurden analytisch kontrolliert.

Die verwendeten Neutralsalze und Säuren waren p. a. und puriss. Präparate von Merck und von Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Die benützten organischen Lösungsmittel wurden nach Weigert (5) gereinigt.

Zur bereitung der wässerigen Lösungen wurde aus Jenaer Glasgefäß nochmals überdestilliertes Wasser benützt. Die Lösungen wurden immer frisch bereitet und sehr sorgfältig filtriert.

Der mol. Extinktionskoeffizient ( $\epsilon$ ) bei einer Wellenlänge ( $\lambda$ ) ist definiert durch das Beer-Lambertische Gesetz:

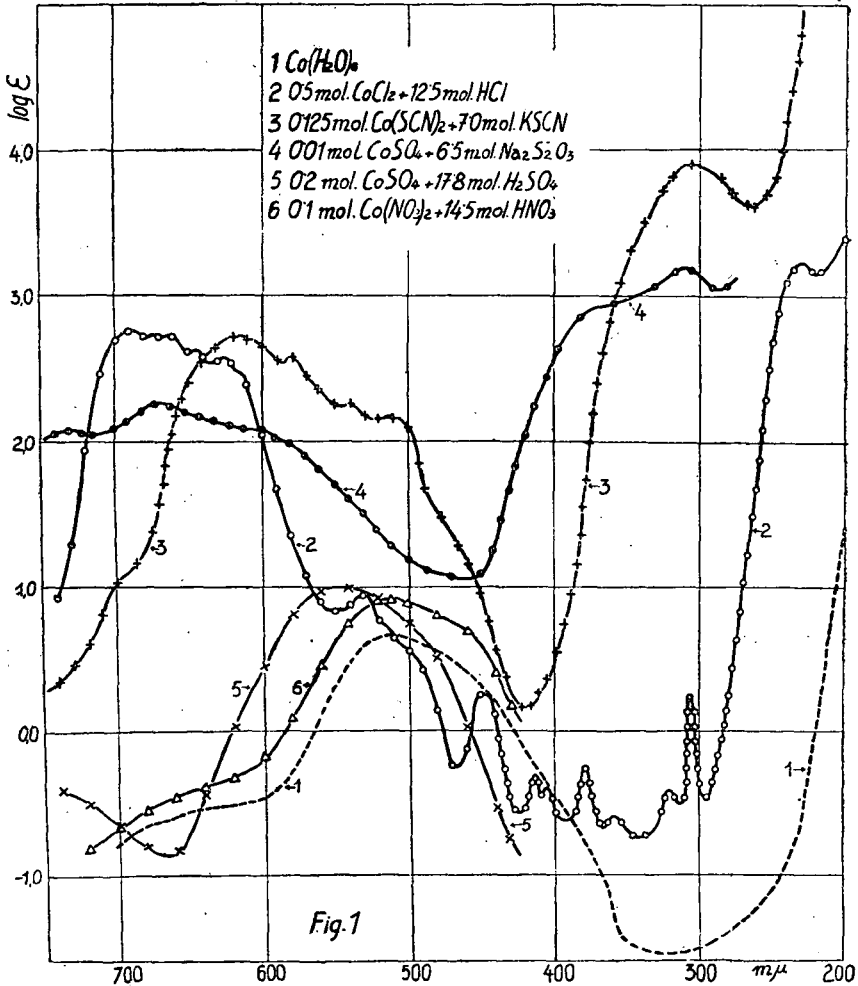
$$\log J_0/J = \epsilon cd \quad . . . . . (1)$$

Hier bedeuten  $J_0$ , bzw.  $J$  die Intensitäten des ungeschwächten, bzw. des geschwächten Lichtes,  $c$  die Konzentration des Kobaltsalzes in Grammol pro Liter,  $d$  die Schichtdicke der Lösung in cm. Die mit  $\log \epsilon$  und Wellenlänge in  $m\mu$  definierten Extinktionskurven sind in den Fig. 1 bis 5 wiedergegeben. Bei der Besprechung der Versuchsdaten dient als Bezugskurve die Extinktionskurve von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen. Diese wurde daher in allen Figuren eingezeichnet. An solchen Stellen, an welchen mehrere Extinktionskurven den gleichen Verlauf haben, wurde der Übersichtlichkeit wegen, nur eine Kurve ausgezogen. Die Versuchsdaten wurden aber geeigneter Weise eingezeichnet.

### Zur Konstitution der Komplexe.

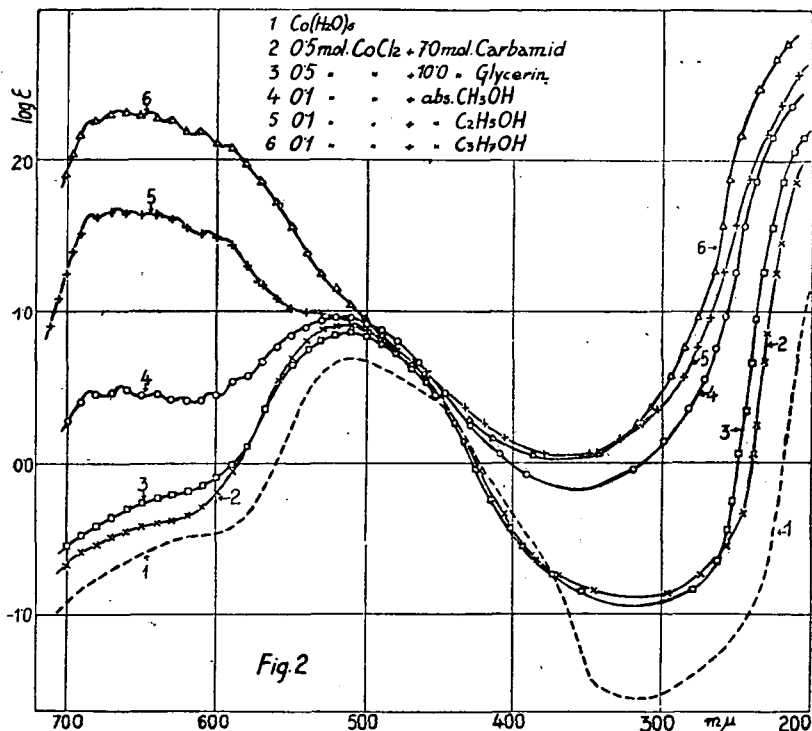
Die Extinktionskurven der Ionen, bzw. der Moleküle erleiden in verschiedenen Lösungsmitteln ganz spezifische kontinuierliche und diskontinuierliche Änderungen. Die erste

bedeutet die Verschiebung, bzw. die Deformation der Banden einer Extinktionskurve, die zweite das Auftreten von neuen Banden. Beide Änderungen können durch verschiedene Wirkungen verursacht werden. Wegen der Spezifität der Effekte



kann deren Grösse nicht vorausgesagt werden. Auch bei experimenteller Feststellung des Gesamteffektes können deren Komponenten voneinander nicht isoliert werden. Die diskontinuierlichen Änderungen sollen durch Konstitutionsänderungen verursacht werden. Eine Konstitutionsänderung wird aber von

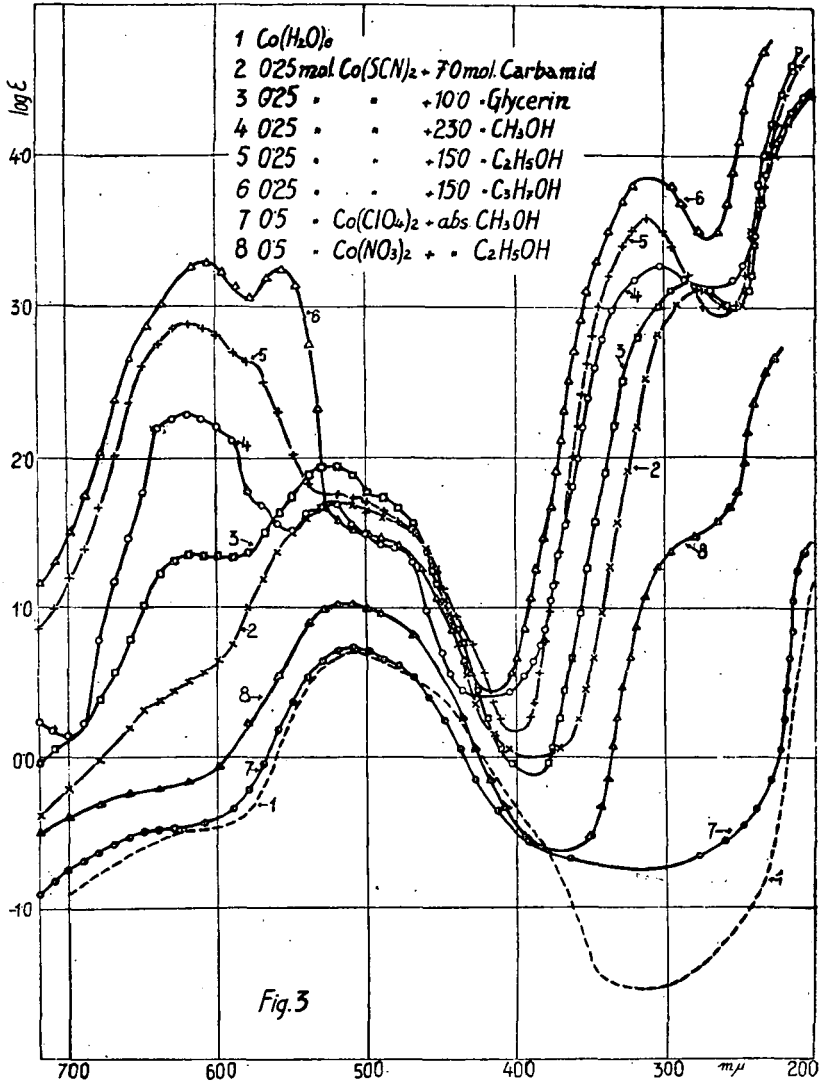
der Extinktionskurve nur soweit registriert, als dieser Vorgang mit einer Änderung der Bindungsstärke verbunden ist. Gehen Konstitutions- und Extinktionsänderungen miteinander parallel, kann die Zusammensetzung allein nach Extinktionsmessungen nicht festgestellt werden. Dazu muss die Konstitution der verschiedenen Typen der Verbindungen nach anderen physikalisch-chemischen Methoden aufgeklärt werden.



Die in verdünnten Lösungen beobachtete und willkürlich als Bezugsspektrum gewählte Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 1) wird den  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ionen zugeschrieben (6, 8). Ohne nähere Begründung wird die Annahme gemacht, dass die rot gefärbten Kobaltosalzlösungen dieses Komplex enthalten. Um dies zu entscheiden sind Ionengewichtsbestimmungen im Gange.

Die salzsaure Lösung von  $\text{CoCl}_2$  ist blau gefärbt und enthält das Komplex  $\text{CoCl}_4$  (2, 6 b, 17). Sie hat eine, bei Lösungen sehr seltene, aus scharfen Banden bestehende Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 2). Da bei der Aufnahme der Extink-

tionskurve als Lichtquelle eine Eisen-Wolframelektrode benützt wurde, konnten nur die stärkeren 18 Banden der Extinktionskurve festgestellt werden. Dirking hat mit einer Lichtquelle von



kontinuierlichem Spektrum 22 Banden festgestellt (2). Die Neuausmessung der Kurve ist im Gange.

$\text{Co}(\text{SCN})_2$  gelöst in konzentrierter KSCN-Lösung ist blau

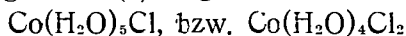
gefärbt und hat eine ganz anders strukturierte Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 3) als  $\text{CoCl}_4$ . Nach Brintzinger und Ratanarat (7) sollte die Zusammensetzung des Komplexes der Formel  $\text{Co}(\text{SCN})_4$  entsprechen.

Die blauen nichtwässerigen Lösungen von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  haben von dem Lösungsmittel abhängende Extinktionskurven (Fig. 2 Kurven 2 bis 6 und Fig. 3 Kurven 2 bis 6), ein Zeichen dafür, dass das Lösungsmittel (L) in die Koordinationszohne des Komplexes eindringt  $\text{CoX}_2\text{L}_2$  (2).

Bei grossem Überschusse der Haloid-, bzw. der Rhodanidionen hat man nur mit dem Komplex  $\text{CoX}_4$  zu tun. Ohne einen Überschuss der Haloid-, bzw. der Rhodanidionen werden die  $\text{CoX}_4$  und  $\text{CoX}_2\text{L}_2$  Komplexe sich derweise zu mehrkernigen Komplexen (mit der Bruttoformel  $\text{CoX}_2$ ) vereinen, dass einzelne Haloid-, bzw. Rhodanidionen zu mehreren Kobaltoionen gehören. In wässerigen Lösungen halten wir dies wahrscheinlicher, als die wiederholt vorgeschlagene Formel  $\text{Co}[\text{CoX}_4]$ . Dafür spricht z. B. die Tatsache, dass 3,43 mol.  $\text{CoCl}_2$  und 0,5 mol.  $\text{CoCl}_2$  gelöst in 5,46 mol.  $\text{HCl}$  ganz anders strukturierte Extinktionskurven haben (6 b).

In nichtwässerigen Lösungen sollten neben  $\text{CoL}_2\text{X}_2$  auch die Komplexe  $\text{CoX}_4$  und  $\text{CoL}_4$  vorhanden sein (2).

Die mit 0,25 mol.  $\text{CoCl}_2$  versetzte 2,25 mol.  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung zeigt allgemein die Bezugskurve nur die Anfänge des  $\text{CoCl}_4$ -Spektrums sind in der Umgebung von  $610 \text{ m}\mu$  zu beobachten. Da die Analyse dieser Extinktionskurve in der Gegend von  $200 \text{ m}\mu$  kein Bandenmaximum giebt, so konnten die von Spacu und Murgulescu (8) angenommenen Komplexe:



nicht nachgewiesen werden.

$\text{Co}(\text{SCN})_2$  gelöst in 2,0 mol.  $\text{CoSO}_4$  zeigt eine von der Bezugskurve beträchtlich abweichende Extinktionskurve. Nach der Analyse dieser Kurve konnte das Bestehen des Komplexes  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}$ , bzw.  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SCN}$  nachgewiesen werden (9).

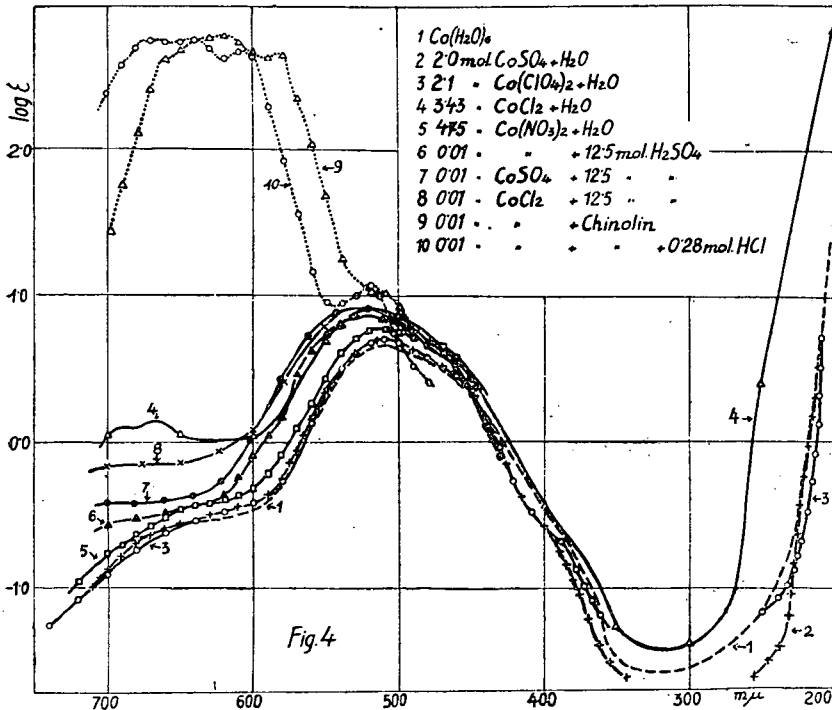
$\text{CoSO}_4$  gelöst in konzentrierter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ist blau gefärbt und hat eine von  $\text{CoCl}_4$  und  $\text{Co}(\text{SCN})_4$  abweichende Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 4) (10). Nach Brintzinger und Eckhardt (11) hat das Komplex die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ .

Die schwefelsaure Lösung von  $\text{CoSO}_4$  ist purpurrot ge-

färbt und hat eine von der roten Lösungen stark abweichende Extinktionskurve (Fig. 1 Kurve 6). Dieses Komplex konnte die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$  oder  $\text{Co}(\text{SO}_4)_3$  haben.

### Dehydratation und Komplexbildung.

So die Dehydratation, wie auch die Komplexbildung können Farbenänderungen verursachen. Die Zusammensetzung,

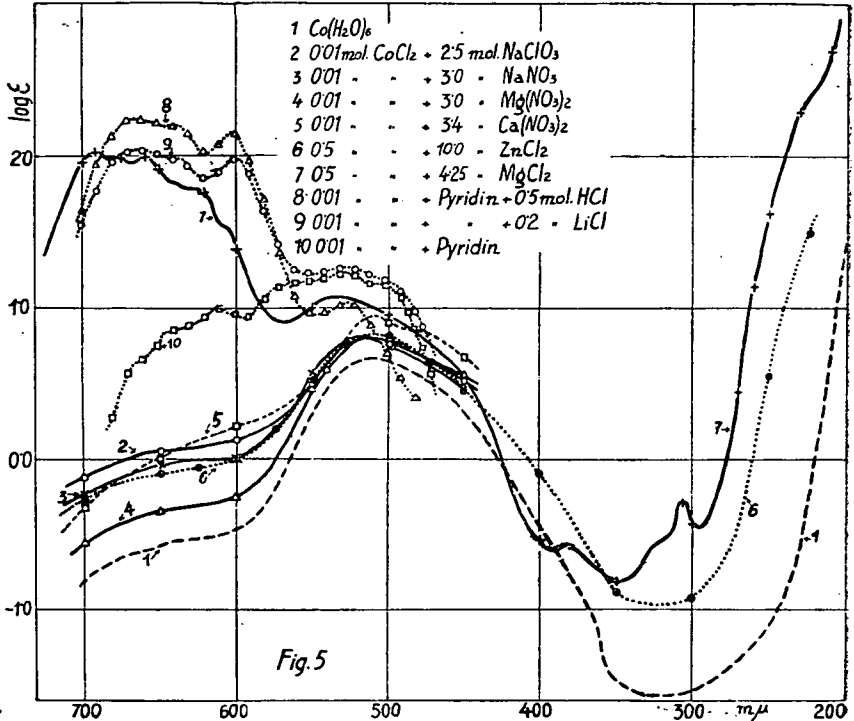


bzw. die Lichtabsorption wird aber in beiden Fällen verschieden sein. Dass zwischen Dehydratation, bzw. Komplexbildung und Farbenänderung keine einfachen Zusammenhänge bestehen, das zeigen unter anderen auch unsere folgenden Versuchsdaten.

$\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CoSO}_4$  werden von 12,5 mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gleicher Weise dehydratiert, doch weisen die Extinktionskurven (Fig. 4 Kurven 6—8) der erwähnten Salzlösungen im Sichtbarem charakteristische Unterschiede auf, was nur mit der Bildung von verschiedenen Komplexen erklärt werden

kann. Die Zusammensetzung dieser Komplexe ist aber einstweilen nicht bekannt.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  in 14,5 mol.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  in 12,4 mol.  $\text{HCl}$  und  $\text{CoSO}_4$  in 17,8 mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigen ganz andere Extinktionskurven (Fig. 1. Kurven 6, 2 und 5). So folgt der Dehydratation in  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Komplexbildung ( $\text{CoCl}_4$  und  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$  oder  $\text{Co}(\text{SO}_4)_3$ ). Der Nachweis des Bestehens des Komplexes  $\text{Co}(\text{NO}_3)_4$  bedarf noch weitere Untersuchungen.



Die Extinktionskurven der rot gefärbten konzentrierten  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ -,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - und  $\text{CoSO}_4$ -Lösungen weichen von dem Bezugsspektrum kaum ab (Fig. 4 Kurven 3, 5 und 2). Bei konzentrierter  $\text{CoCl}_2$ -Lösung findet man dagegen die Anfänge des  $\text{CoCl}_4$  Spektrums (Fig. 4 Kurve 4).  $\text{CoCl}_2$  gelöst in konzentrierter  $\text{NaNO}_3$ -,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - und  $\text{NaClO}_3$ -, weiterhin in 12, 5 mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, im Sichtbaren gibt die charakteristischen Banden von  $\text{CoCl}_4$  (Fig. 5 Kurven 2—5 und Fig. 4 Kurve 8). In konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{ZnCl}_2$ -Lösungen gibt  $\text{CoCl}_2$



ganz verschiedene Extinktionskurven (Fig. 5 Kurven 6 und 7). In LiCl-, NaCl-, MgCl<sub>2</sub>- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen erhält man ähnliche Extinktionskurven, als in HCl-Lösungen. Man kann aber keine solche Konzentrationen der genannten Salze finden, bei welchen die gleiche Extinktionskurve auftritt, wie in HCl-Lösungen (6 b).

CoCl<sub>2</sub>, Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Co(SCN)<sub>2</sub> gelöst in 98 %-en Methylalkohol geben verschiedene Extinktionskurven (Fig. 2 Kurve 5, Fig. 3 Kurven 7, 8 und 5). Die Ursache dessen, ist, dass bei CoCl<sub>2</sub> und Co(SCN)<sub>2</sub> die Solvatation und Komplexbildung miteinander verknüpft sind, bei Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird dagegen die Solvatation (CoL<sub>6</sub>, bzw. CoL<sub>4</sub> von der Komplexbildung (CoL<sub>4</sub>X<sub>2</sub>, bzw. CoL<sub>2</sub>X<sub>2</sub>) kaum befolgt.

All die angeführten Versuchsdaten sprechen dafür, dass in den genannten Salz-, Säure- und Nichtelektrolytlösungen die Dehydratation und Komplexbildung in verschiedenem Maasse nebeneinander vor sich gehen und zu Komplexen von verschiedener Zusammensetzung führen. Weder die Konzentration, noch die Zusammensetzung derselben ist bekannt. Die Extinktionskurven der einzelnen Komplexe werden noch von dem Lösungsmittel in verschiedener Weise beeinflusst. So können die Grenzkurven der einzelnen Komplexe nach der Analyse der gemessenen Extinktionskurven nicht ermittelt werden.

### Farbwechsel und Koordinationszahländerung.

Hantzsch (12) hat die Extinktionskurve von CoCl<sub>2</sub> in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, in Chlorid- und Salzsäurelösungen halb quantitativ aufgenommen. Die feineren Unterschiede der Extinktionskurven hat er für unwesentlich gehalten und angenommen, dass alle blau gefärbten Lösungen von CoCl<sub>2</sub> das Komplex CoL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> enthalten. Die Versuchsdaten von Gröh (4, 13) beachtet hat Hantzsch (14) später zugelassen, dass im Überschusse von Chlorionen das Komplex CoCl<sub>4</sub> anwesend sein kann.

Rhode und Vogt (15) haben die Extinktionskurve von CoCl<sub>2</sub> in Pyridin zwischen den Temperaturen -45 und 105°C im Sichtbaren sehr genau aufgenommen, und festgestellt, dass der Farbwechsel durch die Verschiebung des Gleichgewichtes:  

$$[CoCl_2Py_4] \text{ (rot)} = [Co(Cl_2Py_2)] \text{ (blau)} + 2Py \quad (3)$$

verursacht wird. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wurde die Reaktionswärme der Reaktion (3) berechnet und beinahe gleich mit dem Werte gefunden, welchen Hieber und Mühlbauer (16) kalorimetrisch für diese Reaktion erhalten haben. Damit wurde in diesem Falle der Zusammenhang zwischen Farbwechsel und Koordinationszahländerung einwandfrei bewiesen.

Brode (17) hat die Extinktionskurven von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$  und  $\text{CoJ}_2$  in den konzentrierten Lösungen der entsprechenden Haloidsäuren, weiterhin die Absorptionsspektren der Verbindungen  $\text{CoPyX}_2$ , bzw.  $(\text{HPy})_2\text{CoCl}_4$  in Aethylalkohol, Chloroform, Pyridin und Chinolin als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur zwischen 550 und 800  $m\mu$  sehr genau aufgenommen. Die von Brode gemessenen Absorptionskurven von  $\text{CoCl}_2\text{Py}_2$ , bzw. von  $\text{CoCl}_2$  gelöst in Pyridin, Chinolin oder Chloroform sind beinahe gleich und sehr ähnlich diesem, welches Rohde und Vogt (15) bei  $105^\circ\text{C}$  für die blaue pyridinische Lösung erhalten haben. Abweichend ist das Absorptionsspektrum von  $\text{CoCl}_2\text{Py}_2$  in Aethylalkohol. Diese ist wieder ähnlich diesem, welches Gróh und Schmidt (18) für  $\text{CoCl}_2$  gelöst in Aethyl-, bzw. Propylalkohol erhalten haben.

All diese Extinktionskurven weichen aber beträchtlich von diesen ab, welche Brode für die Verbindung  $(\text{HPy})_2\text{CoCl}_4$  in Aethylalkohol, Pyridin und Chinolin, bzw. für  $\text{CoCl}_2$  gelöst in konzentrierter Salzsäure, weiterhin welche Gróh für  $\text{CoCl}_2$  gelöst in chloridhaltigem Propylalkohol oder Chloroform erhalten haben.

Wie aus den Versuchsdaten von Gróh (4, 13, 18) und von Brode (17) herauszulesen ist, erhält man in den Lösungen der Kobalthaloide zwei verschiedene Typen der Extinktionskurven mit einer breiten zusammengesetzten Bande in der Nähe von 610 und 680  $m\mu$ . Die erste Type der Extinktionskurven erhält man in organischen Lösungsmitteln, die zweite in wässerigen, bzw. in nichtwässerigen Lösungen beim Überschusse der Haloidionen. Die letztgenannte Extinktionskurve sollte nach Gróh und Brode dem Komplexe  $\text{CoCl}_4$  zugehören. Rohde und Vogt haben wieder bei  $-47$ , bzw.  $105^\circ\text{C}$  die Extinktionskurven der Komplexe  $\text{CoPy}_4\text{Cl}_2$ , bzw.  $\text{CoPy}_2\text{Cl}_2$  gemessen.

Nach Extinktions-, Leitfähigkeits-, Überführungszahl- und

Molekulargewichtsmessungen konnte Dirking (2) nachweisen, dass die erste Type der Extinktionskurven den Komplexentyp  $\text{CoL}_2\text{X}_2$  zugehört, die zweite der Verbindung  $\text{CoX}_4$ . In wässrigen Lösungen konnte das nullwertige Komplex  $\text{CoL}_2\text{X}_2$  von Hantzsch (12, 14) nicht nachgewiesen werden.

An Hand seines reichen Versuchsmaterials macht Dirking die Verallgemeinerung, dass der Farbwechsel von Rot auf Blau mit dem Wechsel der Koordinationszahl von sechs auf vier verbunden ist. Dies wird in der Mehrzahl der bis jetzt untersuchten Fälle wohl zustimmen (2, 4, 7, 12, 13, 14, 15, 17, 18), doch können wir dieser steifen Einteilung aus später ersichtlichen Gründen nicht ganz beistimmen.

Nach den Versuchsdaten von Gróh (4, 13, 18) Brode (17) Dirking (2) und nach eigenen Messungen (Fig. 2 und 3 Kurven 2—6 und 2—6) ist die Extinktionskurve des nullwertigen Komplexes ( $\text{CoL}_2\text{X}_2$ ) wegen des Eindringens der Lösungsmittelmoleküle in die Koordinationszöhne der Komplexes von dem Lösungsmittel abhängig. In Gegenwart von überschüssigen Haloidionen ändert sich die Extinktionskurve einer nichtwässrigen Lösung beim Erhöhen der Haloidionenkonzentration solange, bis die Umwandlung  $\text{CoL}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{CoX}_4$  sich vollzogen hat (2, 19) d. h. bis man die Grenzkurve der Verbindung  $\text{CoX}_4$  erhalten hat. Nach Dirking sollte die Extinktionskurve des Komplexes  $\text{CoX}_4$  von dem Lösungsmittel unabhängig sein. Dagegen hängt nach Brode (17) bei  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$  und  $\text{CoI}_2$  in Pyridin und Chinolin die Struktur der Grenzkurve von dem Lösungsmittel ab. Auch Dirking hat bei  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CoBr}_2$  in Pyridin in Gegenwart von  $\text{LiCl}$  und  $\text{LiBr}$  eine andere Extinktionskurve erhalten, als unter gleichen Versuchsbedingungen in anderen organischen Lösungsmitteln. Dies möchte er mit dem Entstehen der Komplexe  $\text{CoCl}_3\text{Py}$  und  $\text{CoBr}_3\text{Py}$  erklären. Nach eigenen Messungen hat  $\text{CoCl}_2$  in Pyridin und Chinolin als Lösungsmittel andere Extinktionskurven als in den übrigen untersuchten organischen Lösungsmitteln (Fig. 5 und 4 Kurven 10 und 9). Weiterhin erhält man in Gegenwart von  $\text{LiCl}$  und  $\text{HCl}$  in Pyridin und Chinolin (Fig 5 und 4 Kurven 8 und 10) eine andere Extinktionskurven als in konzentrierter Salzsäure (Fig. 1 Kurve 2) oder in anderen organischen Lösungsmitteln (Fig. 2 Kurve 4—6).

Die Wirkung des Lösungsmittels erklären zu können sind wir geneigt anzunehmen, dass in diesen Fällen, ebenso wie bei dem Komplex  $\text{CoL}_2\text{X}_2$  die Lösungsmittelmoleküle in die Koordinationszohne des Komplexes  $\text{CoX}_4$  eindringen  $\text{CoL}_2\text{X}_4$ . D. h. in Pyridin und Chinolin sollte das blau gefärbte Komplex nach der Koordinationszahl sechs aufgebaut sein, ebenso wie das blaue Komplex  $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ . Der Lösungsmiteleinfluss könnte wohl mit dem Entstehen der Komplexe  $\text{CoBr}_3\text{Py}$  und  $\text{CoCl}_3\text{Py}$  erklärt werden (2). Aus Symmetriegründen und aus dem Umstände, dass die Verbindung  $\text{CoX}_4\text{Py}_2$  in reinem Zustande isoliert werden konnten (20) halten wir unsere Annahme wahrscheinlicher, als die von Dirking.

Bei den Komplexen  $\text{CoX}_4$  und  $\text{CoL}_2\text{X}_2$  wird die Tetraederkonfiguration vorkommen. Bei den Komplexen  $\text{CoX}_4\text{L}_2$  werden die vier Haloidionen das Kobaltion in den Ecken eines Viereckes in dichtester Packung umgeben. Die schwächer gebundenen zwei Lösungsmittelmoleküle werden in trans Stellung in der Mitte dieses Viereckes Platz nehmen. Um dafür Beweise zu bringen sind Versuche im Gange.

Unlängst haben Meyer und Hoehne (21) einige dunkelblau gefärbte Hexahalogenosalze von der Reihe  $\text{EnH}_4(\text{CoX}_6)$  beschrieben ( $\text{En} = \text{Aethylendiamin}$ ). Die gleich aufgebauten Komplexe hat Dubsy (22) mit Piperazin hergestellt. Gegö (23) hat wieder in der roten Lösung von  $\text{CoCl}_2$  nach der Dialysenmethode die Verbindung  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}$  nachweisen können. So ist die Annahme, dass alle rot, bzw. blau gefärbten Kobaltverbindungen nach der Koordinationszahl sechs, bzw. vier aufgebaut sind von der Hand zu weisen.

### Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{CoSO}_4$  in konzentrierten Lösungen von verschiedenen Säuren und Neutralsalzen, weiterhin von wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 750  $\text{m}\mu$  gemessen. Die von der Konzentration unabhängige Extinktionskurve von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  diente als Bezugskurve.

An Hand dieses Versuchsmaterials konnten folgenden Feststellungen gemacht werden:

Beim grossem Überschusse von Kobaltoionen entsteht das Komplex  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}$  oder  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{SCN}$ .

Bei grossem Überschusse von Chlorid-, Rhodanid-, Thio-sulfat- und Sulfationen bilden sich die Komplexe:  $\text{CoCl}_4$ ,  $\text{Co}(\text{SCN})_4$ ,  $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$  und  $\text{Co}(\text{SO}_4)_3$  oder  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ .

In wasserfreiem Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Glycerin, Pyridin und Chinolin bestehen die Komplexe  $\text{CoL}_2\text{X}_2$ . Hier bedeuten X die Cl- und SCN-Ionen, L die Lösungsmittelmoleküle.

Bei Überschusse der Chlorionen entstehen in wasserfreiem Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol die Komplexe  $\text{CoCl}_4$ , in Pyridin und Chinolin die Verbindungen  $\text{CoL}_4\text{Cl}_2$ .

Es wird darauf hingewiesen, dass die Verallgemeinerung laut welcher die nach der Koordinationszahl sechs, bzw. vier aufgebauten Kobaltokomplexe rot, bzw. blau gefärbt sind, nicht zulässig ist.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

\*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die materielle Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged Juni 1939.

### Schrifttum.

1. Gmelin-Kraut: Handb. anorg. Chem. 8. Aufl. Akad. Verlagsg. Berlin System No 58 (1932) 499.
2. H. Dirking: Z. anorg. allg. Chem. 223 (1937) 321.
3. Á. v. Kiss und M. Gerendás: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934—1935) 272, 5 (1936—1937) 153.
4. J. Gróh: Z. anorg. allg. Chem. 146 (1927) 305.
5. F. Weigert: Optische Methoden d. Chemie Akad. Verlagsg. Leipzig (1927) 212.
6. Á. v. Kiss und M. Gerendás: a. Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934—1935) 124. b. Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 117.
7. H. Brintzinger und Ch. Ratanarat: Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 106.
8. G. Spacu und J. G. Murgulescu: Z. physik. Chem. (A) 170 (1938) 289.
9. P. Csokán: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1938) 289.
10. M. Gerendás: Magy. Chem. Foly. 43 (1937) 169.
11. H. Brintzinger und W. Eckhardt: Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936) 107.

12. A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 291.
13. J. Gróh: Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 237.
14. A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 237.
15. J. Rohde und E. Vogt: Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 353.
16. W. Hiber und F. Mühlbauer: Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930) 97.
17. W. R. Brode: Journ. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2457.
18. J. Gróh und R. Schmidt: Z. anorg. allg. Chem. 162 (1927) 321.
19. M. Richter: Acta Chem. Min. Physik. Univ. Segediensis 7 (1939) 29.
20. E. G. V. Percival und W. Wardlaw: Journ. Chem. Soc. (1929) 1505; F. Reitzenstein: Liebigs Ann. Chem. 282 (1894) 275. H. Grössmann: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37 (1904) 1253.
21. J. Meyer und K. Hoehne: Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 197.
22. J. V. Dubsky: Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 197.
23. M. Gegó: Magy. Chem. Foly. 45 (1939) 1.
24. A. Hantzsch und J. Shibata: Z. anorg. allg. Chem. 73 (1912) 310.

---

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef  
Universität in Szeged.  
Direktor: Prof. A. v. KISS.

---

## Kapillaranalytische Studien.

Von E. A. KOCSIS und A. BAKOS.

Mit 4 Figuren im Text.

### Einleitung.

So bei chemischen, wie auch bei biologischen Untersuchungen ist es wichtig, dass man über die Reinheit der benutzten Farbstoffe orientiert sei. Zum Nachweis der Verunreinigungen kann man mit Erfolg die Kapillaranalyse benutzen (1), wie dies Bugyi (2) bei den zu histologischen Arbeiten benutzten Farbstoffen unlängst gemacht hatte. Da seine Arbeitsweise in mehrerer Hinsicht fehlerhaft ist, so haben wir es für nötig gehalten diese Frage etwas eingehender zu untersuchen. Über die Resultate dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.