

# 114. Otto Stelling: Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgen-Absorptionsspektren, V.: Untersuchung einiger Chlorverbindungen.

(Eingegangen am 14. Januar 1927.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> ist über einige Untersuchungen berichtet worden, die zeigen, daß die K-Röntgen-Absorptionsspektren der leichteren Elemente von der chemischen Konstitution der Moleküle abhängig sind. Bei Besprechung<sup>2)</sup> der Lindhschen<sup>3)</sup> Untersuchungen schwefelhaltiger Stoffe wurde auch ein Versuch gemacht, die hier vorliegenden Verhältnisse theoretisch zu erörtern. Um zu ermitteln, ob die gemachten Annahmen auch bei einem anderen negativen Element zutreffen, habe ich eine Untersuchung einiger Chlorverbindungen durchgeführt, über die hier kurz berichtet werden soll. Zwar hat bereits Lindh eine größere Zahl von Chlorverbindungen studiert, doch verwendete er dabei eine so kleine Dispersion, daß er die feineren Differenzen nicht nachweisen konnte. Ich habe nunmehr mit größerer Dispersion gearbeitet, so daß etwa dieselbe Genauigkeit erreicht wurde wie bei meinen Untersuchungen von Schwefel- und Phosphor-Verbindungen.

Die experimentellen Anordnungen waren die gleichen, die schon früher beschrieben worden sind. Als Gitter wurde Kalkspat ( $\log 2d = 0.78233 - 8$ ) verwendet. Der Abstand Platte — Drehungsachse betrug 121.0 mm. Als Referenzlinie wurde  $\text{ClK}\beta_2$  (von KCl auf Cu-Antikathode emittiert mit  $\lambda = 4394.1$  X.-E.<sup>4)</sup>) gebraucht.

Tabelle I<sup>5)</sup>.

Substanz	a in mm	$\lambda$ in X.-E.	Substanz	a in mm	$\lambda$ in X.-E.
LiCl + 2 aq . . . .	0.50	4385.4	BaCl <sub>2</sub> + 2 aq . .	0.59	4383.9
LiCl . . . . .	0.60	4383.8		0.39	4387.2
NaCl . . . . .	0.61	4384.0	MnCl <sub>2</sub> + 4 aq . .	0.50	4385.4
KCl . . . . .	0.53	4385.1		0.33	4388.0
RbCl . . . . .	0.51	4385.2	FeCl <sub>2</sub> + 4 aq . .	0.65	4382.8
CsCl . . . . .	0.53	4384.9		0.41	4387.0
CuCl . . . . .	0.58	4384.1	NiCl <sub>2</sub> + 6 aq . .	0.59	4383.9
AgCl . . . . .	0.44	4386.1		0.45	4386.3
(NH <sub>4</sub> )Cl . . . . .	0.48	4385.6	CeCl <sub>3</sub> . . . . .	0.46	4386.1
MgCl <sub>2</sub> + 6 aq . .	0.67	4382.6	CrCl <sub>3</sub> subl. . . .	0.81	4380.2
	0.51	4385.2		0.16	4391.4
CaCl <sub>2</sub> + 6 aq . .	0.58	4384.1	NiCl <sub>2</sub> subl. . . .	0.60	4383.8
	0.44	4386.4		0.20	4390.7
CaCl <sub>2</sub> . . . . .	0.56	4384.4	CuCl <sub>2</sub> . . . . .	0.57	4384.2
SrCl <sub>2</sub> + 6 aq . .	0.59	4383.9		0.12	4392.0
	(0.43)	4386.6			

<sup>1)</sup> I. Mitt.: Ztschr. anorgan. Chem. **131**, 48 [1923]; II.—IV. Mitt.: Ztschr. physikal. Chem. **117**, 162, 175, 194 [1925].

<sup>2)</sup> III. Mitt.: I. c., S. 189. <sup>3)</sup> Lindh, Dissertat., Lund 1923.

<sup>4)</sup> Lindh und Lundquist, Arkiv f. Mat., Astron. o. Fysik **18**, Nr. 35 [1924].

<sup>5)</sup> In den Tabellen bedeutet a den Abstand Kante— $\text{ClK}\beta_2$  in mm auf der Platte gemessen, und  $\lambda$  die Wellenlängen in X.-E. ( $10^{-11}$  cm). Die Differenzen, die noch innerhalb der Meßfehler liegen, sind etwa 0.03 mm, d. h. etwa 0.4—0.5 X.-E.

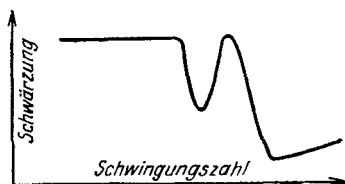
In Tabelle I sind einige der erhaltenen Resultate zusammengestellt; das vollständige und genauere Versuchsmaterial soll demnächst an einem anderen Ort publiziert werden.

Betreffs der binären Chloride ist zunächst zu bemerken, daß kryst. Lithiumchlorid mit 2 Mol. Krystallwasser eine bedeutend weichere Kante als die wasserfreie Verbindung gibt<sup>6)</sup>. Vergleichen wir die wasserfreien Alkalichloride untereinander, so finden wir eine Differenz in den Wellenlängen der Chlor-Absorptionskanten zwischen NaCl und KCl. Die Kalium-, Rubidium- und Cäcium-Verbindungen geben dagegen denselben Wert.  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  gibt eine Kante, die etwas weicher ist als diejenige der letztgenannten Verbindungen, jedoch äußerst wenig. CuCl stimmt mit NaCl überein, unterscheidet sich jedoch stark von  $\text{AgCl}$ <sup>7)</sup>.

Die Differenz, die, wie oben hervorgehoben, zwischen krystallwasserhaltigem und wasser-freiem Lithiumchlorid festgestellt wurde, finden wir bei vielen anderen krystallwasser-haltigen Verbindungen wieder. So beobachtet man z. B. beim krystallwasser-haltigem Ferrochlorid zwei sehr nahe beieinander liegende Absorptionskanten. In mehreren Untersuchungen<sup>8)</sup> ist gezeigt worden, daß von diesen beiden Kanten die langwelligere vom wasserhaltigen, die kurzwelligere vom wasser-freien Salz herrührt. Dieselben Verhältnisse finden wir bei allen anderen untersuchten wasser-haltigen Verbindungen wieder, jedoch ist das Intensitäts-Verhältnis zwischen den beiden Kanten sehr verschieden, was mit dem größeren oder kleineren Wasserdampf-Druck der Hydrate zusammenhängt. Es ist vielleicht noch zu bemerken, daß die Substanz während der Aufnahmen der Platten in sehr feinverteiltem Zustand unter einem Gesamtdruck von etwa 0.05 mm steht. Die Differenz zwischen Hydrat und wasserfreiem Salz ist mit Ausnahme des Ferrochlorids überall dieselbe. Vergleichen wir die Chloride der Erdalkalimetalle untereinander, so finden wir bei den wasser-freien, wie auch bei den wasser-haltigen Verbindungen einen Sprung zwischen Magnesium und Calcium, in voller Analogie mit den Verhältnissen in der Alkalimetall-Reihe. Die Differenz ist auch von derselben Größenordnung. Ferner ist zu bemerken, daß die Erdalkalichloride härtere Kanten geben als die entsprechenden Alkalichloride. Beachtenswert ist auch der Sprung zwischen Manganchlorid und Ferrochlorid.

Von den untersuchten Chloriden bilden wasser-freies Kupfer-, Nickel- und Chromchlorid eine besondere Gruppe. Das Gemeinsame bei diesen drei Verbindungen ist, daß sie doppelte, scharf voneinander getrennte Absorptionskanten geben. Das Aussehen der Photometer-Kurven der Platten geht aus der obenstehenden, schematischen Zeichnung hervor.

Man erhält also eine typische Linien-Absorption und eine typische Kanten-Absorption. Die langwellige Linie liegt bei den verschiedenen Verbindungen



<sup>6)</sup> Es versteht sich von selbst, daß bei der Herstellung von Absorptionsschichten der wasser-freien Substanzen besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen wurden.

<sup>7)</sup>  $\text{AgCl}$  wird natürlich während der Behandlung zersetzt. Die Absorptionskante ist dadurch unscharf.

<sup>8)</sup> Über diese wird später berichtet.

auf ungefähr derselben Wellenlänge. Bemerkenswert ist die sehr harte Kante des Chromchlorids, die härter ist als diejenigen aller anderen untersuchten Chloride. Es liegt ja nun recht nahe, anzunehmen, daß diese Struktur dadurch zustande kommt, daß eine Zersetzung der Verbindungen während der Bestrahlung vorsichgeht, z. B. eine Dissoziation<sup>9)</sup>. Dies wäre z. B. beim Kupferchlorid sehr gut denkbar. Um jedoch zu untersuchen, ob dies wirklich der Fall ist, trug man eine Absorptionsschicht unmittelbar auf dem Spalt<sup>10)</sup> zwischen Röntgen-Rohr und Spektrograph auf, und dann wurden 5 Platten nacheinander mit derselben Schicht exponiert. Eine fortschreitende Zersetzung hätte sich unter diesen Umständen in einer Veränderung des Intensitäts-Verhältnisses zwischen den beiden Kanten zeigen müssen, wurde aber nicht gefunden. Wenn also überhaupt eine Veränderung während der Bestrahlung vor sich geht, so muß sich ein instabiles Gleichgewicht einstellen, das nach Aufhören der Bestrahlung zurückgeht.

Eine gleichartige Struktur wie die, welche ich oben beschrieben habe, finden wir bei einer ganzen Reihe von komplexen Chlorverbindungen. Die Problem-Stellung war hier: Gibt es eine Differenz zwischen den Wellenlängen der Absorptions-Kanten von ionogenem und nicht-ionogenem Chlor? Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle II im Auszug mitgeteilt.

Tabelle II.

Substanz	a	$\lambda$	Substanz	a	$\lambda$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .....	0.48	4385.6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1:2)	0.68	4382.5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .....	0.55	4384.6		0.23	4390.2
	0.13	4391.8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ (1:6)	0.54	4384.8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ ....	0.58	4384.1	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .....	0.45	4386.4
	0.15	4391.5	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .....	0.57	4384.2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (1:6) ..	0.59	4383.9	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (1:6) ..	0.58	4384.1
	0.10	4392.3		0.15	4391.5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ...	0.59	4383.9	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .....	0.64	4382.9
(1:6)	0.09	4392.4		0.20	4390.7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (1:6) .	0.67	4382.6	$[\text{Cr}(\text{Pyr})_3\text{Cl}_3]$ .....	0.64	4382.9
	0.13	4391.8		0.20	4390.7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1:6)	0.66	4382.7			
	0.12	4392.0			

Wir sehen aus diesen Messungen, daß Verbindungen mit ausschließlich ionogenem Chlor nur eine Kante geben, während solche mit ionogenem und nicht-ionogenem Chlor zwei Kanten erkennen lassen, die gut voneinander getrennt sind. Verbindungen mit ausschließlich nicht-ionogenem Chlor geben aber auch zwei Kanten. Die kurzwelligere von diesen stimmt jedoch nicht vollkommen mit derjenigen für ionogenes Chlor überein. Betrachten wir zuerst die „ionogene Absorptionskante“, so finden wir, daß bei Einführung negativer Gruppen in das komplexe Ion die Wellenlänge gegen kürzere Wellen hin verschoben wird. Die Lage der „nicht-ionogenen Kante“ ist beinahe konstant, abgesehen von der untersuchten *cis*-Dichloroverbindung. Diese Messung deutet auf einen großen Einfluß der *cis-trans*-Isomerie auf die Wellenlänge der „nicht-ionogenen Kante“ hin. Eine Vertauschung von Ammoniak gegen Wasser

<sup>9)</sup> Die Wellenlänge der langwelligen Kante fällt beinahe mit dem Wert von Lindh (l. c.) für  $\text{Cl}_2$  (gasförmig) zusammen: Er findet  $\lambda = 4393.8$  X.-E.

<sup>10)</sup> Hierdurch wird die Strahlungs-Intensität pro Flächen-Einheit bedeutend größer als normalerweise.

verschiebt die ionogene Kante gegen kürzere Wellen, wenigstens wenn alle sechs Ammoniak-Moleküle ausgetauscht werden. Ein Austausch von Co gegen Cr hat dagegen nur sehr geringe Bedeutung<sup>11)</sup>.

Die angeführten Meßresultate könnten zwar zu weiteren Diskussionen und Bemerkungen veranlassen, doch sehe ich in diesem Zusammenhang davon ab und behalte mir vor, das Material an anderer Stelle näher zu erörtern.

Ganz wie Lindh bei verschiedenen Chloraten eine konstante Kante gefunden hat, scheint dies auch bei meinen genaueren Untersuchungen der Fall zu sein. Dasselbe gilt auch für die Perchlorate. Die Messungen sind in Tabelle III zusammengestellt<sup>12)</sup>.

Tabelle III.

Substanz	a	$\lambda$
NaClO <sub>3</sub> . . . . .	1.01	} 4376.8
KClO <sub>3</sub> . . . . .	0.99	
NaClO <sub>4</sub> . . . . .	1.35	} 4370.7
KClO <sub>4</sub> . . . . .	1.35	

### Theoretische Erörterungen.

Bereits bei einer früheren Gelegenheit<sup>13)</sup> habe ich einige theoretische Gesichtspunkte in Bezug auf den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgen-Absorptionsspektren entwickelt, und zwar unter Verwendung der Anschauungen über die Deformierbarkeit der Ionen. Es wurde gezeigt, daß wir bei einem negativen Ion mit steigender Deformation eine Verschiebung der Wellenlänge der Absorptionskante gegen die kürzeren Wellen hin erwarten müssen. Bestimmend für die Größe der Deformation eines negativen Chlor-Ions im Krystallverband sind: der Ionen-Abstand, der Gitter-Typus und die Elektronen-Konfiguration des positiven Ions. Wir werden jetzt sehen, wie die oben beschriebenen, experimentellen Resultate mit den theoretischen übereinstimmen. Bei dieser Gelegenheit werde ich nur einige Hauptpunkte hervorheben, behalte mir jedoch vor, diese Ansichten an anderen Ort weiter zu entwickeln und zu begründen. In Tabelle IV ist eine Zusammenstellung der für die Vergleichung nötigen Tatsachen gegeben.

Einen konstanten Gitter-Typus und eine konstante Elektronen-Konfiguration des positiven Ions haben wir bei den Verbindungen NaCl, KCl und RbCl. In dieser Reihe wächst der Ionen-Abstand von Natrium bis Rubidium. Die größte Differenz finden wir zwischen Natrium- und Kaliumchlorid, was eine

<sup>11)</sup> Obgleich die Verhältnisse bei den komplexen Verbindungen nicht so einfach liegen, wie man vielleicht glauben könnte, scheint es mir doch sehr annehmbar, daß durch das Studium der Absorptionskanten komplexer Verbindungen Beiträge zur Klärung mancher Konstitutionsfragen geliefert werden dürften. Doch muß zunächst eine systematische Untersuchung wohldefinierter Verbindungen durchgeführt werden.

<sup>12)</sup> Die gefundenen Kanten haben sehr ausgeprägte Linien-Struktur, speziell bei den Perchloraten. Es scheint mir, daß solche Linien hauptsächlich dann erscheinen, wenn das Atom als positives Ion vorkommt, und am besten, wenn die Ionen-Ladung so hoch wie möglich ist. Im Cl<sup>VII</sup> + ist die im Cl<sup>-</sup> vollbesetzte äußerste Elektronenschale (M-Schale) frei. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß das K-Elektron in diese Bahnen übergeht, wodurch eine Absorptionslinie entsteht.

<sup>13)</sup> III. Mitt., I. c., S. 189.

meßbare Verschiebung der Absorptionskante des Chlor-Ions zur Folge hat. Mit dem größeren Ionen-Abstand folgt für Kaliumchlorid eine weichere Kante. Halten wir nur die Elektronen-Konfiguration konstant, so daß also sowohl der Gitter-Typus, wie auch der Ionen-Abstand variiert werden, so läßt sich CsCl z. B. mit KCl vergleichen. Hier finden wir dieselbe Wellenlänge der Kanten, trotzdem die erstere Verbindung einen bedeutend größeren Ionen-Abstand hat. Dies hängt natürlich mit der Variation des Gitter-Typus zusammen. Im CsCl werden wir für einen bestimmten Ionen-Abstand eine größere Deformation erwarten müssen, als wenn sich die Ionen im NaCl-Gitter befänden. Dies steht ja auch in voller Übereinstimmung mit dem, was experimentell gefunden worden ist<sup>14)</sup>.

Tabelle IV.

Substanz	$\lambda$ in X.-E.	Ionen-Abstand in Å.-E.	Gitter-Typus	Elektronen- Konfiguration
LiCl	4383.8	2.57	NaCl	He
NaCl	4384.0	2.80	„	Edelgas
KCl	4385.1	3.13	„	„
RbCl	4385.2	3.29	„	„
CsCl	4384.9	3.54	CsCl	„
CuCl	4384.1	2.32	ZnS	„18-Schale“
AgCl	4386.1	2.76	NaCl	„18-Schale“
(NH <sub>4</sub> )Cl	4385.6	3.34	CsCl	„(NH <sub>4</sub> )-Schale“

Lagern wir zwischen den positiven und den negativen Ionen in einem Krystall neutrale Moleküle ein, so schirmen wir dadurch die deformierende Wirkung des positiven Ions ab, d. h., wir werden eine weichere Chlor-Absorptionskante erwarten dürfen. Dies hat sich auch tatsächlich bei den Untersuchungen der wasser-haltigen Verbindungen in mehreren Fällen gezeigt.

Gehen wir nunmehr zu den komplexen Verbindungen über. Daß ein großer Unterschied in den Bindungsarten für ionogenes und nicht-ionogenes Chlor existiert, scheint mir u. a. daraus hervorzugehen, daß wir eine sehr große Differenz in der Wellenlänge der Absorptionskanten finden. Daß die ionogenen Atome schon im festen Zustande als Ionen vorkommen, ist wohl anzunehmen; dagegen gibt es viele Tatsachen, die dafür sprechen, daß die nicht-ionogenen Atome homöopolar gebunden sind, und zwar in der Art, daß ein Elektron sowohl das Zentralatom wie das eingelagerte Atom umkreist. Anzunehmen sind auch mehr oder minder ausgeprägte Zwischenstufen. Daß ein Chlor-Atom in solcher Bindung eine viel weichere Kante gibt als ein typisches Chlor-Ion, scheint mir leicht verständlich zu sein. Betreffs der Variationen in der ionogenen Kante der Komplexverbindungen möchte ich nur Folgendes hervorheben: Daß die Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  eine weichere Kante gibt als wie wir sie für  $\text{CoCl}_3$  erwarten durften, hängt natürlich mit der abschirmenden Wirkung der Ammoniak-Moleküle zusammen. Diese bewirken auch, daß eine kleine Verschiedenheit im Zentralatom keine Einwirkung auf die Kante hat. Daß ein Ammoniakat eine weichere Kante gibt

<sup>14)</sup> Die Verhältnisse in der Erdalkali-Reihe sind in analoger Weise zu erklären, so auch das Verhältnis zwischen Alkali- und Erdalkalichlorid; vergl. die bald erscheinende größere Arbeit.

als die entsprechende Aquoverbindung, wird natürlich durch das größere Molekularvolumen des Ammoniakts erklärt. Daß die Kanten härter werden, wenn negative Gruppen in das Komplex-Ion eingelagert werden, hängt sicherlich mit einer Radien-Verkleinerung des letzteren zusammen<sup>15)</sup>.

Für die langwelligste Kante des nicht-ionogenen Chlors erhalten wir bei verschiedenen Verbindungen dieselbe Wellenlänge, wenn es sich um dasselbe Zentralatom handelt und zwei Chloratome nicht in *cis*-Stellung zueinander stehen. Es zeigte sich aber, daß ein nicht-ionogenes Chloratom immer zwei Absorptionskanten gab<sup>16)</sup>, von denen die eine nur etwas härter als die entsprechende „ionogene Kante“ war. Diese Tatsache können wir durch die Annahme erklären, daß während der Bestrahlung eine Ionisation eintritt, und zwar in der Weise, daß das gemeinsame Elektron seine Bahn verändert. Es entsteht ein Chlor-Ion, das sich in einer labilen Gleichgewichtslage befindet<sup>17)</sup>. Die von diesem herrührende Kante wird etwas härter als die gewöhnliche ionogene Kante sein, was durch den kleineren Abstand vom positiven Zentralatom erklärt wird.

Kupferchlorid, sublimiertes Nickel- und Chromchlorid geben Kanten, die den Kanten der komplexen Verbindungen gleichen. Es liegt daher nahe, die hier gefundenen Tatsachen in derselben Weise zu erklären, wie es oben bei Verbindungen mit nicht-ionogenem Chlor geschehen ist. Hierfür sprechen auch viele andere Tatsachen<sup>18)</sup>.

Was schließlich die Absorptionskanten der Chlorate und Perchlorate betrifft, so ist leicht einzusehen, daß die große abschirmende Wirkung der 3 bzw. 4 Sauerstoffatome zur Folge haben muß, daß die verschiedenen Metall-Ionen hier nicht auch verschiedene Absorptionskanten des Chlors hervorgerufen<sup>19)</sup>. Eine Veränderung der Valenz hat eine bedeutend größere Verschiebung der Kante zur Folge als eine Veränderung der Deformation, was ja auch sehr natürlich ist.

Aus den hier kurz skizzierten Untersuchungen und Überlegungen geht hervor, daß die experimentell gefundenen Tatsachen sich gut mit den Forderungen der Deformations-Theorie vereinbaren lassen, so daß es mir scheint, als ob man in dieser bereits eine verwendbare Arbeits-Hypothese zur Verfügung hat.

Der Kungl. Fysiograf. Sällskapet in Lund danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Lund, Chem. Institut der Universität, Dezember 1926.

<sup>15)</sup> vergl. z. B.  $\mu_{\infty}$  und die daraus berechneten Ionen-Radien.

<sup>16)</sup> Die beiden Kanten, die Lindh (l. c.) beim gasförmigen  $\text{Cl}_2$  beobachtet hat, sind in der gleichen Weise zu erklären. Dort hat er dieselbe Struktur gefunden, wie die hier beschriebene, ganz wie man dies aus Obenstehendem erwarten könnte. Lindh erhielt folgende Werte:  $\lambda = 4393.8$  und  $\lambda = 4381.6$  X.-E.

<sup>17)</sup> Vielleicht finden Ionisation und Absorption in demselben Prozeß statt.

<sup>18)</sup> z. B. Komplexbildungs-Vermögen, Gitter-Struktur usw.

<sup>19)</sup> Die kontrapolarisierende Wirkung dürfte zu schwach sein, um nachgewiesen werden zu können.