

Werk

Label: ReviewSingle

Ort: Braunschweig

Jahr: 1907

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0022 | LOG_0212

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXII. Jahrg.

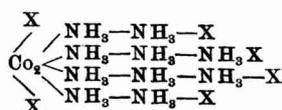
30. Mai 1907.

Nr. 22.

A. Werner: Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurationsfragen. [Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1907, Bd. 40, S. 15—70¹⁾.]

In dieser Arbeit liegt uns der von Herrn Werner am 3. November 1906 in der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltene Vortrag in etwas erweiterter Form vor. In einer außerordentlich klaren und übersichtlichen Weise werden wir mit den Untersuchungen, welche zur Aufklärung der Konstitution anorganischer Verbindungen geführt haben, bekannt gemacht, und die Darlegungen des Verf. beanspruchen noch ein besonderes Interesse deshalb, weil die meisten und grundlegenden der in dies Gebiet gehörenden Arbeiten von Herrn Werner selbst herrühren. In der Tat waren zu der Zeit, als er begann sich mit diesen Problemen zu beschäftigen, kaum die allerersten Anfänge einer Konstitutionsbestimmung anorganischer Substanzen gemacht, und das bereits Vorhandene mußte größtenteils abgeändert oder verworfen werden.

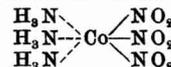
Die zahlreichen Untersuchungen des Verf., die sich schließlich über die drei großen Klassen der Metallammoniake, Hydrate und Komplexsalze erstrecken, nehmen ihren Anfang bei den Metallammoniakverbindungen. Für diese Gruppe lag bereits experimentelles und theoretisches Material, hauptsächlich von Blomstrand und Jörgensen, vor. Die Tatsache, daß in den Metallammoniaksalzen die Säurereste sich verschieden verhalten können, indem ein Teil durch die gewöhnlichen Ionenreaktionen nachweisbar, ein anderer Teil aber keiner doppelten Umsetzung fähig ist, hatte man in der Weise auszudrücken gesucht, daß man die reaktionsunfähigen Säurereste direkt, die sich normal verhaltenden aber nur durch Vermittelung von Ammoniakmolekülen mit dem Metallatom verbunden annahm. Dabei bediente man sich der Doppelmetallatome, so daß z. B. für ein Pentamminsalz eine folgendermaßen aussehende Formel aufgestellt wurde:



Es ist nun zunächst von Nilson und Pettersson, dann in ausführlicher Weise vom Verf. dargetan worden, daß die meisten anorganischen Salze in Gasform oder gelöstem Zustande monomolekular sind, so daß also

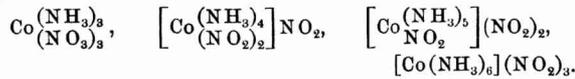
¹⁾ Vgl. auch P. Pfeiffer, Rdsch. 1901, 16, 366.

die früher angenommenen Formeln halbiert werden müssen. Eine weitere Aufklärung der Konstitution aber ergab sich, als man damit begann, außer den von Jörgensen untersuchten Metallammoniak mit 6, 5 und 4 Amminresten, sich Verbindungen zuzuwenden, die noch weniger Ammoniak (oder ein anderes Amin) im Molekül enthalten. Da sich bei der Betrachtung des Trinitrotriamminkobalts, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$, zeigte, daß sich in demselben kein Säurerest mehr durch Reaktionen nachweisen ließ, mußte angenommen werden, daß alle drei NO_2 -Gruppen direkt am Metallatom sitzen, eine Anschauung, die durch vergleichende Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens gestützt wurde. Von den Hexamminsalzen mit drei reaktionsfähigen Säureresten über die Pentammin- und Tetramminsalze mit zwei bzw. einem sauren Ion sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen sprunghaft, um beim Triamminalz den Wert 0 anzunehmen. Weitere Untersuchungen lehrten, daß die von Jörgensen angenommene kettenförmige Anordnung der Ammoniakmoleküle, wie sie in obiger Formel durchgeführt ist, nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Da es möglich ist, ein Ammoniakmolekül nach dem anderen durch irgend ein anderes Amin zu ersetzen, so muß ihre Bindung von einander unabhängig sein. Da ferner die Säurereste gegen andere Radikale ausgetauscht werden können, ohne daß die Ammoniakmoleküle eine Änderung erfahren, so ist auch eine Bindung zwischen Säureresten und Ammoniak ausgeschlossen. Es bleibt nur die Annahme, daß auch die Ammoniakmoleküle, ebenso wie die nicht normal reagierenden Säurereste, direkt am Metallatom sitzen. Für das oben erwähnte Trinitrotriamminkobalt ergibt sich auf Grund dieser Überlegungen folgendes Formelbild:



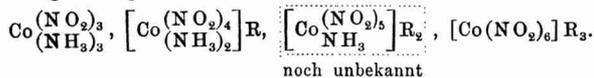
Dabei sollen die punktierten Linien andeuten, daß man es hier nicht mit gewöhnlichen Valenzkräften zu tun hat, da das Kobalt in diesem Salze nur dreiwertig ist, sondern daß noch kleinere Affinitätsbeträge, vom Verf. als Nebenvalenzen bezeichnet, sich bei der Bildung dieser Verbindungen betätigen. Wählt man die zuletzt besprochenen Triamminkobaltsalze zum Ausgangspunkt, so ergibt sich, daß bei Eintritt eines weiteren Ammoniakmoleküls die Tetramminsalze mit einem ionisierten Säurerest, bei Einführung von noch mehr Ammoniak in die Verbindung successive die

Pentamin- und Hexaminsalze mit zwei bzw. drei sauren Ionen in analoger Weise sich bilden. Jedes in den nicht ionisierten Körper eintretende Ammoniakmolekül verursacht demnach die Ionisierung eines Säurerestes. Folgende Verbindungsreihe, die diese Verhältnisse klar zur Anschauung bringt, konnte dargestellt werden:



Dabei sind die zum ganzen komplexen Radikal gehörigen ionisierten Atome außerhalb der Klammer geschrieben. Die besprochenen Erscheinungen sind nicht etwa nur an einer großen Reihe von Kobaltsalzen studiert worden, sondern bei den Metallen Chrom und Platin, die noch hauptsächlich zur Untersuchung kamen, ferner beim Rhodium, Iridium und Eisen verhalten sich die Ammoniaksalze, wie gezeigt, ganz entsprechend.

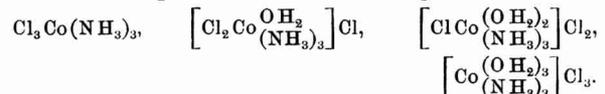
Das enorme Material, welches im Laufe der Zeit hierüber zusammengetragen worden ist, findet sich in der Arbeit mit sorgfältigen Literaturangaben angeführt und gibt einen Begriff von der vielseitigen und eingehenden Bearbeitung, die dieses Gebiet erfahren hat. Die ganze Bedeutung dieser Konstitutionsaufklärung aber wird uns erst klar, wenn wir den Darlegungen des Verf. über die Beziehungen zwischen den Metallammoniak, Komplexsalzen und Hydraten folgen. Ausgehend von einem reinen Metallammoniak kann man durch allmählichen Ersatz der Ammoniakgruppen durch einfache Salze in das Gebiet der Doppelsalze und endlich zu reinen Doppelsalzen gelangen. Wenn wir bei demselben Beispiel des Trinitrotriämminkobalts bleiben, so kommen den davon sich auf die geschilderte Weise ableitenden Verbindungen folgende Formeln zu:



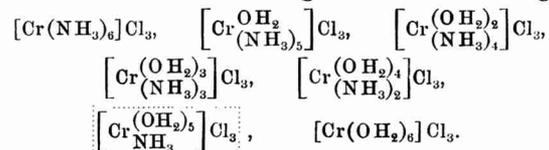
R bedeutet das Metall und liegt als Ion in den angeführten Verbindungen vor. Denken wir uns in der letzten Formel statt R Kalium, so haben wir das bekannte Kobaltkaliumnitrit vor uns, dessen Konstitution sich so im engen Anschluß an das Metallammoniaksalz ableiten läßt. Daß analoge Übergänge auch bei den Ammoniaksalzen der anderen Elemente durchgeführt worden sind, möge hier nur erwähnt werden. Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß durch Einführung von Salz-molekülen, die andere Säurereste als das Metallammoniaksalz enthalten, Mischsalze resultieren. Durch Behandlung mit Ammoniak kann man umgekehrt vom Doppelsalz zum Metallammoniak gelangen.

Tauscht man in einem Metallammoniaksalz ein oder mehrere Moleküle Ammoniak gegen Wassermoleküle aus, so entstehen Verbindungen, die in bezug auf Ionisationsverhältnisse keine Veränderung gegenüber dem Metallammoniak zeigen. So leitet sich von dem Dichlorotetramminkobaltchlorid, $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, in dem ein Chloratom ionisiert ist, durch Ersatz eines Ammoniakmoleküls durch Wasser das

Dichloroaquotriämminkobaltchlorid, $[\text{Cl}_2\text{Co} \begin{matrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix}]\text{Cl}$, mit ebenfalls einem Chlorion ab. Durch Austritt von Wasser können saure Ionen zum Verschwinden gebracht, durch Einlagerung von Wasser umgekehrt neue Säurereste in den ionisierten Zustand übergeführt werden, ganz analog wie dies beim Aus- und Eintritt von Ammoniak bei den reinen Metallammoniaksalzen geschildert worden ist. Der auf diese Weise oben vom Trinitrotriämminkobalt abgeleiteten Verbindungsgruppe kann daher eine entsprechende Reihe von Aquosalzen an die Seite gestellt werden:

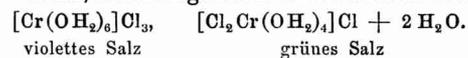


Ersetzen wir alle Ammoniakmoleküle durch Wasser, so kommen wir in die Klasse der reinen Hydrate. Es existiert eine fast vollständig lückenlose Übergangsreihe, die von einem Hexaminsalz zum Hexahydrat führt und die deshalb hier aufgezeichnet werden möge:



noch unbekannt violetteres Chromchloridhydrat

Durch Austritt von Wasser kommt man zu den Hydraten mit weniger ionisierten Säureresten. Ein solches liegt z. B. im grünen Chromchloridhydrat vor. Allerdings enthält dasselbe auch 6 Mol. Wasser, wie sein violettes Isomeres. 2 Mol. aber sind hier nicht in direkter Verkettung mit dem Chrom, sondern in anderer Weise, vielleicht an die Säurereste gebunden, in dem Komplex vorhanden, während an ihrer Stelle zwei Chloratome an das Metallatom getreten und in den nicht ionisierten Zustand übergegangen sind. Die Isomerie von violettem und grünem Chromchloridhexahydrat läßt sich auf Grund dieser und anderer Überlegungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, durch folgende Formelbilder ausdrücken:



Also auch bei den Hydraten gelingt es, durch Anwendung der aus dem Verhalten der Metallammoniak abgeleiteten Prinzipien Konstitutionsbestimmungen subtiler Art durchzuführen. — Es ist einleuchtend, daß zwischen den beiden Klassen der Komplexsalze und der Hydrate Übergangsreihen bestehen. Tatsächlich konnten dieselben in ähnlicher Weise, wie oben erläutert, durch Darstellung einzelner Glieder in manchen Fällen realisiert werden. — Betrachtet man die große Zahl der Metallammoniaksalze, ferner derjenigen Verbindungen, die sich von ihnen durch Ersatz von Ammoniakmolekülen durch andere Amine, durch Wasser oder einfache Metallsalze ableiten, so bemerkt man, daß die Zahl, welche ausdrückt, wie viele Gruppen im Maximum direkt an das Metallatom gebunden sind, in den meisten Fällen gleich 6 ist. Das regelmäßige Auftreten dieser Zahl, die vom Verf. als Koordinationszahl bezeichnet wird, läßt ahnen,

