

## 2. A. Werner: Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurations-Fragen.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft  
am 3. November 1906.)

Hochansehnliche Versammlung, gestatten Sie mir zunächst, dem Vorstände der Deutschen Chemischen Gesellschaft auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die ehrenvolle Einladung zum heutigen Vortrag auszusprechen! Der Vortrag bietet mir Gelegenheit, in zusammenfassender Form die wichtigsten Resultate neuerer Arbeiten über anorganische Konstitutions- und Konfigurations-Fragen darzulegen. Dabei werde ich mich, um den Umfang meiner Ausführungen der zu Gebote stehenden Zeit anzupassen, auf die Betrachtung derjenigen Arbeiten beschränken, welche auf die Konstitution und Konfiguration der einfachen und mehrkernigen Metallammoniate, der Komplexsalze und der Hydrate Bezug haben. —

Meine Herren, der Gegenstand unserer Betrachtungen ist nicht neu, denn wir haben uns in erster Linie mit der konstitutionellen Deutung von Verbindungen zu befassen, deren Eigenart schon Berzelius veranlaßt hat, sie in eine spezielle Klasse, diejenige der »gepaarten Verbindungen«, einzureihen.

Für die organischen gepaarten Verbindungen hat die Strukturlehre zweckentsprechende Konstitutionsbilder entwickeln können, für die anorganischen, im besonderen für die am eingehendsten untersuchte Gruppe derselben, die Metallammoniate, trifft dies nicht zu.

Die Erwartung, daß die durch ihre staunenswerten Erfolge gekennzeichnete organische Strukturlehre auch den Schlüssel zur Aufklärung der Konstitution der Metallammoniate liefern würde, hat sich nicht bestätigt, und mit der fortschreitenden Entwicklung dieser Lehre hat sich immer deutlicher gezeigt, daß die aus ihr entwickelten Prinzipien nur in beschränktem Maße für die Klarlegung der Konstitutionsverhältnisse anorganischer Verbindungen verwertet werden können.

Dieser Mißerfolg mußte bei den Metallammoniaten um so mehr auffallen, als es sich um Verbindungen handelt, von denen (C. W. Blomstrand<sup>1)</sup> schon im Jahre 1869 gesagt hat: »Es gibt wohl kaum eine andere Körperklasse, über die so viel geschrieben worden ist, wie über diese metallhaltigen Ammoniate. — Es liegen uns ganze Bücher vor (Weltzien, Bödecker, Schiff usw.), voll von theoretischen Auseinandersetzungen, die zu ihrer Deutung dienen sollen. —

<sup>1)</sup> C. W. Blomstrand, Die Chemie der Jetztzeit, S. 280 [1869].

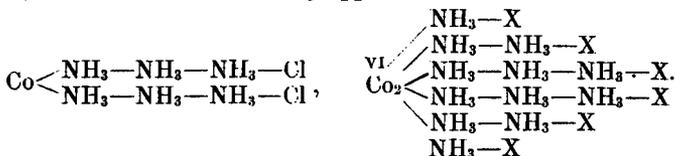
Man kennt die Paarungstheorien von Berzelius und Claus, die Ammoniaktheorie Gerhardts, die Ammoniumtheorien von Höfmann, Weltzien, Kolbe, Bödecker, Schiff usw.).«

Die Metallammoniate sind somit schon frühzeitig und recht häufig bearbeitet worden, und ihre theoretische Behandlung hat die Chemiker vor einigen Dezennien in hohem Maße beschäftigt. Das Interesse an denselben verlor sich dann allerdings zeitweise, wohl hauptsächlich weil das Schwergewicht der Forschung auf organisches Gebiet verschoben wurde. Als man sich aber später wieder mehr der Untersuchung anorganischer Verbindungen und im besonderen der Behandlung anorganischer Konstitutionsprobleme zuwandte, da mußten die Metallammoniate, als die am eingehendsten untersuchten komplexen anorganischen Verbindungen, die Aufmerksamkeit aufs neue auf sich lenken. Ihre erneute emsige Bearbeitung verdanken sie aber wesentlich dem Umstande, daß sie sich von allen anorganischen Verbindungen am besten zur Lösung von Konstitutionsfragen eignen. Viele Metallammoniate sind nämlich recht beständig und ermöglichen dadurch einfache und glatte Umsetzungen, aus denen sich eindeutige Schlüsse über ihren Molekülbau ableiten lassen, was bei der großen Mehrzahl der anderen anorganischen Verbindungen nicht in gleichem Maße der Fall ist. Durch die Untersuchung der Metallammoniate konnten deshalb zu allererst die für die Konstitutionsauffassung der anorganischen Verbindungen maßgebenden Grundprinzipien klar erkannt werden, wie im folgenden dargelegt werden soll.

### 1. Konstitution der Metallammoniate.

Schon Blomstrand war es aufgefallen, daß in den ammoniakreichsten Metallisalsen sechs Moleküle Ammoniak auf ein Metallatom kommen. Für diese Hexamminsalze stellte er deshalb, in Anlehnung an die organischen Strukturformeln mit Kohlenstoffketten, Konstitutionsformeln mit Ammoniakketten auf.

In den Metallammoniaten der zweiwertigen Metalle nahm er Triammoniakketten und in den nach den damaligen Anschauungen von hexavalenten Doppelmetallatomen derivierenden Metallammoniaten Mono-, Di- und Tri-Ammoniakgruppen an:



Ammoniakcobaltchlorür,

Lutesalze.

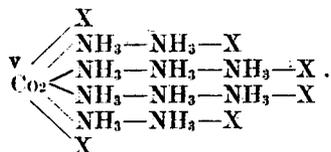
Zur Aufstellung unsymmetrischer Formeln für die Hexamminsalze mit hexavalenten Metalldoppelatomen wurde er durch das Verhalten

bestimmter Pentamminsalze, z. B. durch das Verhalten der sogenannten Xanthosalze:



veranlaßt.

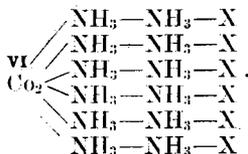
In diesen Verbindungen sind zwei von den sechs Säureresten (die Nitritogruppen  $\text{NO}_2$  in den Xanthosalzen) durch die gewöhnlichen analytischen Reaktionen nicht nachweisbar. Sie mußten deshalb, nach der von früheren Forschern schon erkannten Ursache des gleichen anomalen Verhaltens von Säureresten in Platinammoniaksalzen, in direkter Bindung mit den Metallatomen stehen, während die anderen, normal sich verhaltenden Säureradikale an die Ammoniak gebunden sein mußten. Diesen Pentamminsalzen wurde deshalb folgende Formel zuerteilt:



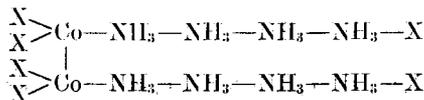
Da aber in den Hexamminsalzen sämtliche Säurereste normales Verhalten zeigen, also an Ammoniak gekettet sind, und die Hexamminsalze aus Pentamminsalzen durch Vereinigung mit zwei Molekülen Ammoniak entstehen, so sah sich Blomstrand genötigt, in den Formeln der Hexamminsalze zwei Ammoniakketten auf je ein Ammoniakmolekül zu beschränken. Es sei aber hervorgehoben, daß zur Zeit, als Blomstrand diese unsymmetrische Formel aufstellte, die Beziehungen zwischen den Hexammin- und Pentammin-Salzen z. T. noch recht unklar waren, und daß die Blomstrandschen Anschauungen eigentlich erst durch die späteren Arbeiten von S. M. Jörgensen eine ausreichende experimentelle Grundlage erhielten. In der unsymmetrischen Konstitutionsformel der Hexamminsalze drückt sich aber jedenfalls der erste korrigierende Einfluß aus, den die experimentelle Forschung auf die rein hypothetischen und nach dem Muster der Kohlenstoffketten konstruierten Formeln mit Ammoniakketten ausgeübt hat. Ohne Kenntnis der erwähnten experimentellen Tatsachen hätte man, wie es für die Metallammoniak der zweiwertigen Metalle auch tatsächlich geschehen ist, die von Blomstrand<sup>1)</sup> ebenfalls in

<sup>1)</sup> Chemie der Jetztzeit, S. 310.

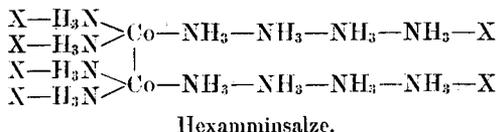
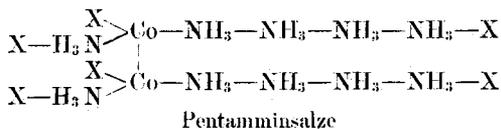
Betracht gezogene, möglichst symmetrisch gebaute Konstitutionsformel vorgezogen:



Es ist nun recht interessant, zu verfolgen, wie die fortschreitende Untersuchung der Metallammoniake allmählich und vollkommen gesetzmäßig eine immer weitergehende Umformung der ursprünglichen Formeln veranlaßt hat. Zunächst zeigte S. M. Jörgensen <sup>1)</sup>, daß in gewissen Tetramminsalzen dreiwertiger Metalle vier negative Reste in direkter Bindung mit dem Metallatom stehen müssen, weil ihre analytischen Reaktionen verdeckt sind. Da diese Tetramminsalze durch Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak in Pentammin- und durch Aufnahme von vier Molekülen in Hexammin-Salze übergehen, so mußte er, um den experimentellen Tatsachen gerecht zu werden, in den Formeln der Tetramminsalze sämtliche vier Ammoniakmoleküle in einer Kette anordnen:



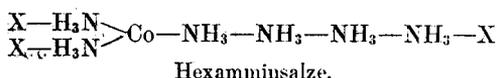
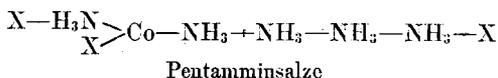
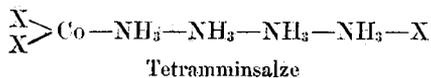
Die Pentammin- und Hexammin-Salze erhielten demzufolge folgende Formeln:



Es ist das unbestrittene Verdienst von Jörgensen, durch eine Reihe klassischer Arbeiten die Beziehungen zwischen den Hexammin-, Pentammin- und Tetrammin-Salzen des Kobalts klargestellt und gezeigt zu haben, daß genau die gleichen Konstitutionsbeziehungen auch für die entsprechenden Ammoniakverbindungen anderer dreiwertiger Elemente, nämlich für diejenigen des Chroms und des Rhodiums, gelten.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 1—26 [1889]; **41**, 440—459 [1890].

Ferner verdanken wir ihm eine wesentliche Vereinfachung der Blomstrandschen Formeln mit Doppelmetallatomen. Auf Grund der von L. F. Nilson und O. Pettersson <sup>1)</sup> ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung des Chromchlorids und der auf seine Veranlassung von Jul. Petersen <sup>2)</sup> durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen von Metallammoniakten konnte er nämlich zeigen, daß die Molekulargrößen der Metallammoniake des dreiwertigen Chroms, Kobalts und Rhodiums nur halb so groß sind, als bis dahin angenommen worden war. Dadurch erhielten die Formeln der Hexammin-, Pentammin- und Tetrammin-Salze folgende viel einfachere Gestalt:



Jörgensen ist es auch gewesen, der die Unhaltbarkeit der für die Metallammoniake lange bevorzugten Ammoniumtheorie nachgewiesen hat, indem er zeigte, daß den Ammoniakverbindungen vollkommen analoge Pyridinverbindungen <sup>3)</sup> bestehen, in denen die von der Ammoniumtheorie geforderte Verschiebung von Wasserstoffatomen ausgeschlossen ist.

Die experimentelle Grundlage, auf die Jörgensen die theoretische Behandlung der Hexammin-, Pentammin- und Tetrammin-Metallsalze stützte, umfaßte 24 Verbindungsreihen; nämlich 3 Hexammin-, 15 Pentammin- und 6 Tetrammin-Reihen (in der tabellarischen Zusammenstellung sind die Formeln dieser Reihen fett gedruckt).

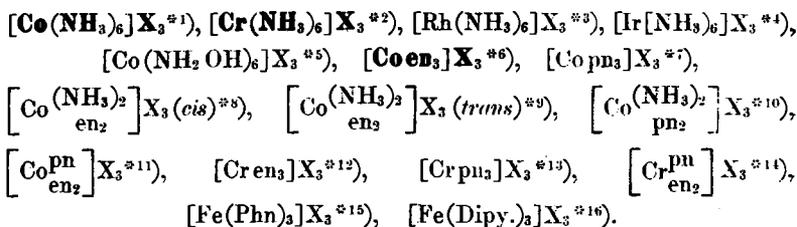
Durch die späteren Arbeiten von S. M. Jörgensen, von G. Vortmann, W. Palmaer, K. A. Hofmann, J. Sand, P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern, sowie von mir und meinen Schülern ist das experimentelle Material sehr vermehrt worden, so daß wir heute 16 Hexammin-, 34 Pentammin- und 60 Tetrammin-Reihen, also im ganzen 110 Reihen kennen. Über diese Verbindungsreihen orientiert folgende Übersicht:

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. **2**, 673 [1888].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 5 [1890]. Zeitschr. für phys. Chem. **10**, 580—592 [1892].

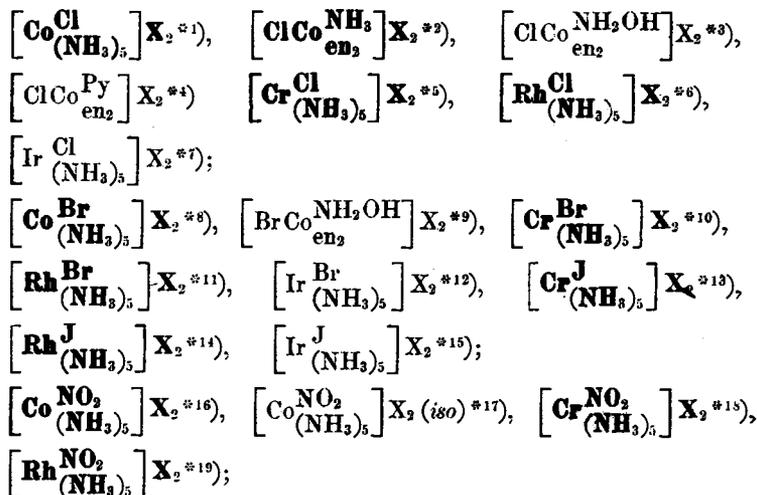
<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **33**, 489—538 [1886].

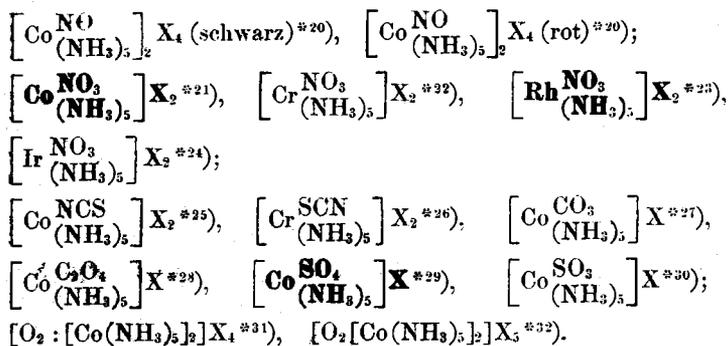
## 1. Hexamminsalze.



\*1) F. A. Genth, Nordamerikanische Monatsschrift für Natur- und Heilkunde, 1. Jan. 1851. W. Gibbs und A. Genth, Smithsonian Institution, Researches on the Ammonia-Cobalt Bases, S. 53, Washington 1854. S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **35**, 417 [1887]. — \*2) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **30**, 1 [1884]. — \*3) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 48 [1891]. — \*4) W. Palmaer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **10**, 376 [1895]. — \*5) W. Feldt, diese Berichte **27**, 401 [1894]. A. Werner und E. Berl, diese Berichte **38**, 893 [1905]. — \*6) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 8 [1889]. — \*7) P. Pfeiffer und Th. Gaßmann (Th. Gaßmann, Dissertation, Zürich 1905). — \*8) A. Werner und F. Bräunlich, Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 149 [1899]. — \*9) A. Werner und Chr. Kreutzer, (Chr. Kreutzer, Dissertation, Zürich 1906). — \*10) A. Werner und K. Dawe, (K. Dawe, Dissertation, Zürich 1901). — \*11) P. Pfeiffer und Th. Gaßmann, (Th. Gaßmann, Dissertation, Zürich 1905). — \*12) P. Pfeiffer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **24**, 286 [1900]. — \*13) P. Pfeiffer und M. Haimann, diese Berichte **36**, 1063 [1903]. — \*14) P. Pfeiffer und Th. Gaßmann, (Th. Gaßmann, Dissertation, Zürich 1905). — \*15) F. Blau, Monatsh. für Chem. **19**, 670 [1898]. — \*16) F. Blau, Monatsh. für Chem. **19**, 658 [1898].

## 2. Acidopentamminsalze.

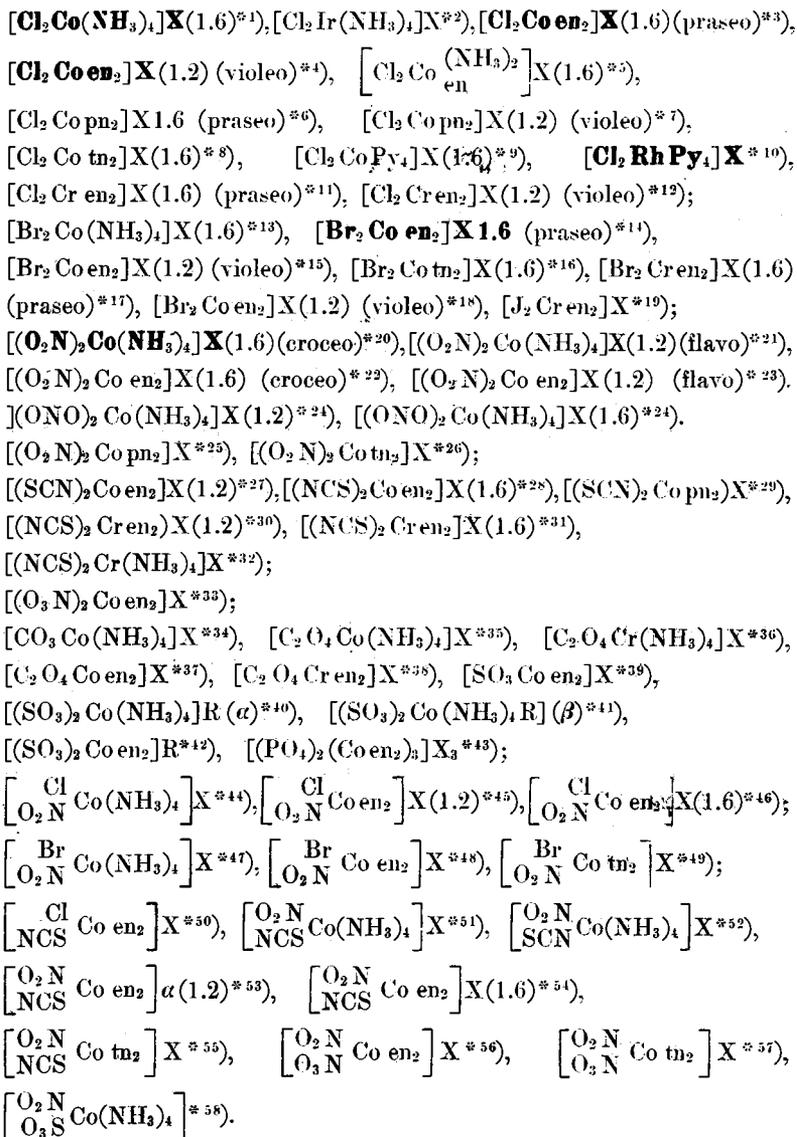




\*<sup>1</sup>) W. Gibbs und F. A. Genth, Researches on the Amm.-Cobalt Bases, 1856, 22. S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **18**, 209—247 [1878]. — \*<sup>2</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 453 [1890]. — \*<sup>3</sup>) A. Werner und E. Berl, (E. Berl, Dissertation, Zürich 1901). — \*<sup>4</sup>) A. Werner und R. Vogel, (R. Vogel, Dissertation, Zürich 1905). — \*<sup>5</sup>) S. M. Jörgensen, Kjöbenhavn's Univers. Festschrift; Journ. für prakt. Chem. [2] **18**, 248 [1878]. Journ. für prakt. Chem. [2] **20**, 105—145 [1879]. — \*<sup>6</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **27**, 433 [1883]. — \*<sup>7</sup>) W. Palmaer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **10**, 340 [1895]. — \*<sup>8</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **19**, 49—69 [1879]. — \*<sup>9</sup>) A. Werner und E. Berl, (E. Berl, Dissertation, Zürich 1901). — \*<sup>10</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **25**, 83—95 [1881]. — \*<sup>11</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **27**, 433 [1883]. — \*<sup>12</sup>) W. Palmaer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **10**, 359 [1895]. — \*<sup>13</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **25**, 83—95 [1881]. — \*<sup>14</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **27**, 433 [1883]. — \*<sup>15</sup>) W. Palmaer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **10**, 364 [1895]. — \*<sup>16</sup>) W. Gibbs und F. A. Genth, Researches on the Ammonia-Cobalt Bases, 1856, 48. — \*<sup>17</sup>) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **5**, 168 [1893]. — \*<sup>18</sup>) M. O. T. Christensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **24**, 74—92 [1881]. — \*<sup>19</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **34**, 410 [1885]. — \*<sup>20</sup>) J. Sand, diese Berichte **36**, 1440 [1903]; J. Sand und O. Genssler, Ann. d. Chem. **329**, 194 [1903]. — \*<sup>21</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **23**, 227—263 [1880]. — \*<sup>22</sup>) A. Werner und J. v. Halban, diese Berichte **39**, 2671 [1906]. — \*<sup>23</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **34**, 406 [1886]. — \*<sup>24</sup>) W. Palmaer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **10**, 366 [1895]. — \*<sup>25</sup>) A. Werner und H. Müller, Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 101 [1899]. — \*<sup>26</sup>) A. Werner und J. v. Halban, diese Berichte **39**, 2669 [1906]. — \*<sup>27</sup>) A. Werner und N. Goslings, diese Berichte **36**, 2378 [1903]. — \*<sup>28</sup>) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **11**, 418 [1896]. — \*<sup>29</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **34**, 262 [1885]. — \*<sup>30</sup>) A. Werner und H. Grüger, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 403 [1898]. — \*<sup>31</sup>) G. Vortmann, Monatsh. für Chem. **6**, 404 [1885]. W. Gibbs, Proc. Am. Ac. **11**, 38. Frémy, Ann. de Chim. et Phys. **83**, 227 und 289. A. Werner und A. Mylius, Zeitschr.

für anorgan. Chem. **16**, 245 [1898]. — <sup>\*32</sup>) G. Vortmann, Monatsh. für Chem. **6**, 404 [1885]. A. Werner und A. Mylius, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 245 [1898].

### 3. Diacidotetramminsalze.



<sup>\*1</sup>) W. Gibbs und F. A. Genth, Researches on the Amm.-Cob. Bases. S. 13 u. 52 [1856]; F. Rose, Untersuchungen über ammoniakalische Kobalt-

verbindungen, Heidelberg 1871, S. 44; G. Vortmann, diese Berichte **10**, 1454 [1878]; **15**, 1892 [1882]; A. Werner und A. Klein, Zeitschr. für anorgan. Chem. **14**, 33 [1897]. — \*<sup>2</sup>) W. Palmaer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **13**, 211 [1897]. — \*<sup>3</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 1 [1889]; **41**, 440 [1890]. — \*<sup>4</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 448 [1890]. — \*<sup>5</sup>) A. Werner und C. Rix (C. Rix, Dissert., Zürich 1904). — \*<sup>6</sup>) A. Werner und A. Fröhlich (A. Fröhlich, Dissert., Zürich 1901). — \*<sup>7</sup>) A. Werner und A. Fröhlich (A. Fröhlich, Dissert., Zürich 1901). — \*<sup>8</sup>) A. Werner und G. Lindenberg (G. Lindenberg, Dissert., Zürich 1906). — \*<sup>9</sup>) A. Werner und R. Feenstra, diese Berichte **39**, 1538 [1906]. — \*<sup>10</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **27**, 478 [1883]. — \*<sup>11</sup>) P. Pfeiffer und P. Koch, diese Berichte **37**, 4282 [1904]. — \*<sup>12</sup>) P. Pfeiffer und T. G. Lando, diese Berichte **37**, 4275 [1904]. — \*<sup>13</sup>) A. Werner und A. Wolberg, diese Berichte **38**, 993 [1905]. — \*<sup>14</sup>) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 440 [1890]. — \*<sup>15</sup>) A. Werner und L. Gerb (L. Gerb, Dissert., Zürich 1902). — \*<sup>16</sup>) A. Werner und G. Lindenberg (G. Lindenberg, Dissert., Zürich 1906). — \*<sup>17</sup>) P. Pfeiffer und A. Trieschmann (A. Trieschmann, Dissert., Zürich 1906). — \*<sup>18</sup>) P. Pfeiffer und A. Trieschmann (A. Trieschmann, Dissert., Zürich 1906). — \*<sup>19</sup>) P. Pfeiffer und T. G. Lando (T. G. Lando, Dissert., Zürich 1904). — \*<sup>20</sup>) W. Gibbs, Proceed. Am. Ac. **10**, 2 [1875]. — \*<sup>21</sup>) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **5**, 162 [1893]. — \*<sup>22</sup>) A. Werner und E. Humphrey, diese Berichte **34**, 1726 [1901]. — \*<sup>23</sup>) A. Werner und E. Humphrey, diese Berichte **34**, 1720 [1901]. — \*<sup>24</sup>) A. Werner, Zeitschr. für angew. Chem. **19**, 1645 [1906]. — \*<sup>25</sup>) A. Werner und A. Fröhlich (A. Fröhlich, Dissert., Zürich 1901). — \*<sup>26</sup>) A. Werner und G. Lindenberg (G. Lindenberg, Dissert., Zürich 1906). — \*<sup>27</sup>) A. Werner und F. Bräunlich, Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 127 [1899]. — \*<sup>28</sup>) A. Werner und F. Bräunlich, Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 141 [1899]. — \*<sup>29</sup>) A. Werner und K. Dawe, (K. Dawe Dissert., Zürich 1901). — \*<sup>30</sup>) P. Pfeiffer und P. Koch, diese Berichte **37**, 4268 [1904]. — \*<sup>31</sup>) P. Pfeiffer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **29**, 107 [1902]. — \*<sup>32</sup>) A. Werner und J. v. Halban, diese Berichte **39**, 2672 [1906]. — \*<sup>33</sup>) A. Werner und Chr. Kreutzer (Chr. Kreutzer, Dissert., Zürich 1906). — \*<sup>34</sup>) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **2**, 282 [1892]. — \*<sup>35</sup>) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **11**, 429 [1896]. — \*<sup>36</sup>) P. Pfeiffer und Basci, diese Berichte **38**, 3592 [1905]. — \*<sup>37</sup>) A. Werner und A. Vilmos, Zeitschr. für anorgan. Chem. **21**, 145 [1899]. — \*<sup>38</sup>) A. Werner und H. Schwarz (H. Schwarz, Dissert., Zürich 1903). — \*<sup>39</sup>) A. Werner und M. Pokrowska (M. Pokrowska, Dissert., Zürich 1905). — \*<sup>40</sup>) K. A. Hofmann und S. Reinsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 389 [1898]; A. Werner und H. Gröger, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 412 [1898]. — \*<sup>41</sup>) K. A. Hofmann und S. Reinsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 389 [1898]. — \*<sup>42</sup>) A. Werner und M. Pokrowska (M. Pokrowska, Dissert., Zürich 1905). — \*<sup>43</sup>) A. Werner und A. Fröhlich (A. Fröhlich, Dissert., Zürich 1901). — \*<sup>44</sup>) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für an-

organ. Chem. **5**, 193 [1893]. — <sup>\*43)</sup> A. Werner und L. Gerb, diese Berichte **34**, 1739 [1901]. — <sup>\*46)</sup> A. Werner, diese Berichte **34**, 1733 [1901]. — <sup>\*47)</sup> A. Werner und R. Klien, Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 122 [1899]. — <sup>\*48)</sup> A. Werner und E. Berl (E. Berl, Dissert., Zürich 1901). — <sup>\*49)</sup> A. Werner und G. Lindenberg (G. Lindenberg, Dissert., Zürich 1906). — <sup>\*50)</sup> A. Werner und F. Bräunlich, Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 154 [1899]. — <sup>\*51)</sup> A. Werner und R. Klien, Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 111 [1899]. — <sup>\*52)</sup> A. Werner und E. Zinggeler (E. Zinggeler, Dissert., Zürich 1902). — <sup>\*53)</sup> A. Werner und L. Gerb (L. Gerb, Dissert., Zürich 1902); A. Werner und C. Rix, (C. Rix, Dissert., Zürich 1904). — <sup>\*54)</sup> A. Werner und N. Goslings (N. Goslings, Dissert., Zürich 1903). — <sup>\*55)</sup> A. Werner und G. Lindenberg (G. Lindenberg, Dissert., Zürich 1906). — <sup>\*56)</sup> A. Werner und L. Gerb (L. Gerb, Dissert., Zürich 1902). — <sup>\*57)</sup> A. Werner und G. Lindenberg (G. Lindenberg, Dissert., Zürich 1906). — <sup>\*58)</sup> K. A. Hofmann und S. Reinsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 375 [1898].

Es liegt somit ein sehr reichliches experimentelles Material vor, an dem die zwischen den einzelnen Reihen bestehenden Beziehungen in der mannigfaltigsten Weise kontrolliert werden können.

Um jeglichen Zweifel über die Molekulargrößen der Metallammoniate und der bei zahlreichen Konstitutionsfragen in Betracht kommenden Metallsalze auszuschließen, habe ich im Jahre 1897<sup>1)</sup> die Molekulargrößen einer großen Anzahl von Metallsalzen in verschiedenen organischen Flüssigkeiten, wie Pyridin, Piperidin, Nitrilen, Methyl- und Äthylsulfid usw. untersucht. Diese organischen Flüssigkeiten, die sich durch ihre Fähigkeit zur Bildung von metallammoniakähnlichen Verbindungen auszeichnen, erwiesen sich als außerordentlich gute Lösungsmittel für zahlreiche anorganische Salze, und die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß die meisten der untersuchten Salze in Lösung monomolekular sind, so im besonderen die folgenden:  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnBr}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ , usw.

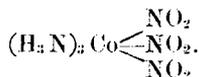
Dadurch ergab sich die Möglichkeit, sämtliche Betrachtungen über die Konstitutionsverhältnisse der anorganischen Salze und der von ihnen abgeleiteten Verbindungen unter Zugrundelegung einfacher Molekülformeln zu entwickeln. Ein wesentliches Moment der Unsicherheit wurde hierdurch aus den Betrachtungen ausgeschaltet, was sich bei den späteren Untersuchungen als von großem Wert erwies.

Die ammoniakärmeren Verbindungen der dreiwertigen Metalle hatte Jörgensen noch nicht in den Bereich seiner Arbeiten gezogen,

<sup>1)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. **15**, 565 [1897].

als ich im Jahre 1893 mit dem Studium der Metallammoniake begann. Gerade diese ammoniakärmeren Metallammoniake haben aber dazu geführt, an den zuletzt aufgestellten Konstitutionsbildern der Metallammoniake tiefgehende Umformungen vorzunehmen, deren theoretische Konsequenzen die Aufstellung der Koordinationstheorie zur Folge hatten.

Schon im Jahre 1866 war von O. L. Erdmann<sup>1)</sup> eine Verbindung  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3$  aufgefunden worden, welche nach der damals bevorzugten Formulierung mit Doppelkobaltatomen als Kobalthexamminnitrit bezeichnet wurde und die heute den Namen Trinitrotriamminkobalt führt. Der amerikanische Forscher W. Gibbs<sup>2)</sup>, dem wir wertvolle Arbeiten über die Kobaltammoniake verdanken, stellte fest, daß die Verbindung mit keinem der Reagenzien, die sich zur Charakterisierung der Hexammin-, Pentammin- (Xantho) und Tetrammin-Salze (Croceo) eignen, Niederschläge gibt. Ein Vergleich der Eigenschaften des Triamminkobaltnitrits und der Nitrite der Tetrammin-, Pentammin- und der Hexammin-Reihen belehrte mich, daß das Verhalten der drei Nitritgruppen im Triamminkobaltnitrit mit demjenigen von solchen Nitritgruppen übereinstimmt, die in ammoniakreicheren Kobaltammoniakaten als direkt an das Metall gekettet angenommen werden. Diese Auffassung fand eine starke Stütze in den Eigenschaften des Triamminkobaltnitrits, welches sich z. B. aus heißem essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren läßt, ohne salpetrige Säure abzugeben, und durch verdünnte Mineral-säuren in der Kälte nicht angegriffen wird. Zur Erklärung dieses Verhaltens mußte, im Gegensatz zu der von Jörgensen verteidigten Formel:  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{Co} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2$ , und in Anlehnung an die von Blomstrand und Jörgensen für Acidopentammin- und Diacidotetrammin-Salze aufgestellten Konstitutionsformeln, angenommen werden, daß im Triamminkobaltnitrit auch der dritte Nitritrest in direkter Bindung mit dem Kobalt steht:



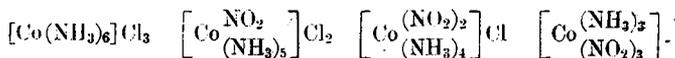
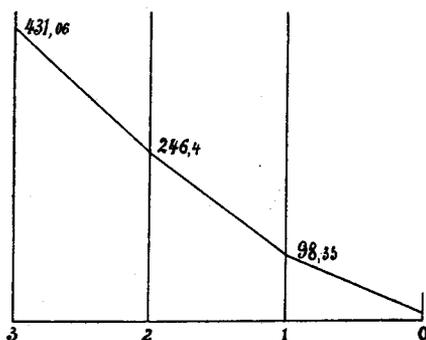
Eine solche Annahme führte aber zu sehr weittragenden Konsequenzen. Da nämlich im Triamminnitrit neben den drei Nitritgruppen noch drei Ammoniakmoleküle mit dem Kobaltatom vereinigt sind, so mußte das letztere neben seinen drei durch Nitritgruppen abgesättigten Wertigkeiten noch andere Affinitätskräfte zur Bindung des Ammoniak zur Verfügung haben, was mit den Gesetzen der Valenzlehre im Widerspruch war. Es handelte sich deshalb in erster Linie darum, die Auffassung, daß sämtliche Nitritgruppen im Trinitrotriamminkobalt

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [1] **97**, 406 [1866].

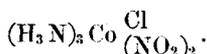
<sup>2)</sup> W. Gibbs, Proc. Amer. Acad. **1874**, 14.

mit dem Metallatom in direkter Bindung stehen, experimentell möglichst sicher zu begründen. Zu diesem Zweck wurde eine vergleichende Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit von zahlreichen Metallammoniakten, die verschiedenen Typenformeln entsprechen, ausgeführt. Man durfte nämlich auf Grund der Überlegung, daß die durch analytische Reaktionen direkt nachweisbaren Säurereste in wäßriger Lösung als selbständige Ionen vorhanden sind, während die nicht direkt nachweisbaren, somit in direkter Bindung mit dem Metallatom stehenden, elektrolytisch nicht dissoziiert sind, erwarten, daß die Größe der molekularen elektrolytischen Leitfähigkeit Aufschluß über die Anzahl der ionisierbaren und nicht ionisierbaren Säurereste geben würde. Die gemeinschaftlich mit A. Miolati<sup>1)</sup> durchgeführten Versuche bestätigten diese Erwartung in vollem Maße, indem sich von einem Typus zum anderen eine regelmäßige, sprunghafte Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit in folgender Reihenfolge ergab, z. B.:

Molekulare elektrische Leitfähigkeit bei 1000 Liter Verdünnung.



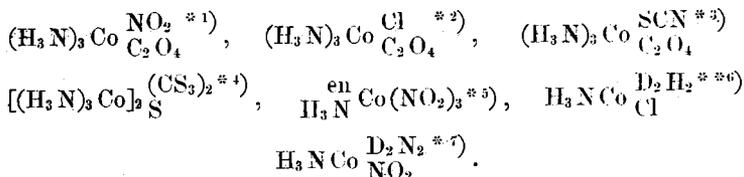
Hiermit war die direkte Bindung der drei Nitritgruppen des Triamminkobaltnitrits an Kobalt bewiesen. Ergänzt wurde dieser Beweis durch die Untersuchung eines vom Trinitrotriamminkobalt durch Ersatz eines Nitritrestes durch Chlor entstehenden Dinitrochlorids:



Es zeigte sich nämlich, daß diese Verbindung in wäßriger Lösung ein mit der Zeit zunehmendes elektrisches Leitvermögen besitzt

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. **12**, 35 [1893]; **14**, 506 [1894].

dessen Grenzwert einem in zwei einwertige Ionen dissoziierten Salz entspricht. Hieraus mußte gefolgert werden, daß die Verbindung:  $(\text{H}_3\text{N})_3\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{(NO}_2)_2 \end{smallmatrix}$  primär überhaupt keine ionisierbare Gruppe enthält<sup>1)</sup>. In neuerer Zeit sind dann noch eine ganze Reihe von Triamminkobaltverbindungen aufgefunden worden, die keine analytisch direkt nachweisbaren Säurereste enthalten, resp. deren Leitfähigkeit nahezu gleich Null ist. Erwähnt seien die folgenden:



(\* D<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bedeutet zwei Moleküle Dimethylglyoxim.)

\*1) A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. **15**, 164 [1897]. — \*2) A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. **15**, 164 [1897]. — \*3) A. Werner und E. Bindschedler (E. Bindschedler, Dissertation, Zürich 1901). — \*4) Wiede und K. A. Hofmann, Zeitschr. für anorgan. Chem. **11**, 379 [1896]. — \*5) A. Werner und A. Grün, diese Berichte **38**, 4003 [1905]. — \*6) L. Tschugaeff, diese Berichte **39**, 2696 [1906]. — \*7) L. Tschugaeff, diese Berichte **39**, 2698 [1906].

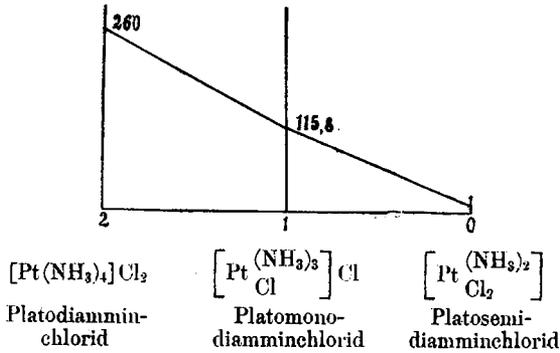
Durch die Untersuchungen über die Leitfähigkeiten der Metallammoniake wurde ein für die Systematik dieser Verbindungen außerordentlich wertvoller Einblick in die Ionisationsverhältnisse derselben gewonnen. Zwischen den ammoniakreicheren und den ammoniakärmeren Metallammoniakverbindungen desselben Metallsalzes ergab sich stets die Beziehung, daß die ammoniakärmeren ebensovielen nichtionogen gebundene Säurereste enthalten, als Ammoniakmoleküle nötig sind, um sie in die ammoniakreichsten mit nur ionogen gebundenen Säureresten überzuführen. Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde nicht

<sup>1)</sup> Die Erscheinung, daß Metallammoniake eine mit der Zeit bis zu einem konstanten Grenzwerte ansteigende, elektrolytische Leitfähigkeit haben, zeigte sich nicht nur bei der eben erwähnten Verbindung, sondern auch bei einer ganzen Reihe anderer, von denen schon auf Grund chemischer Tatsachen bekannt war, daß sie in Lösung in neue, konstitutionell durch einen Mehrgehalt an dissoziierenden Säureresten ausgezeichnete Verbindungen übergehen. So z. B. beim Dibromtetramminkobaltchlorid, Chloronitrotetramminkobaltchlorid usw. Es ist bekannt, daß diese physikalisch-chemische Methode zur Bestimmung konstitutioneller Änderungen in Lösung später auch bei der Untersuchung organischer Verbindungen vielfach Verwendung gefunden hat. (Vergleiche hierzu: E. Baumberger, diese Berichte **33**, 46 und 856 [1902].)

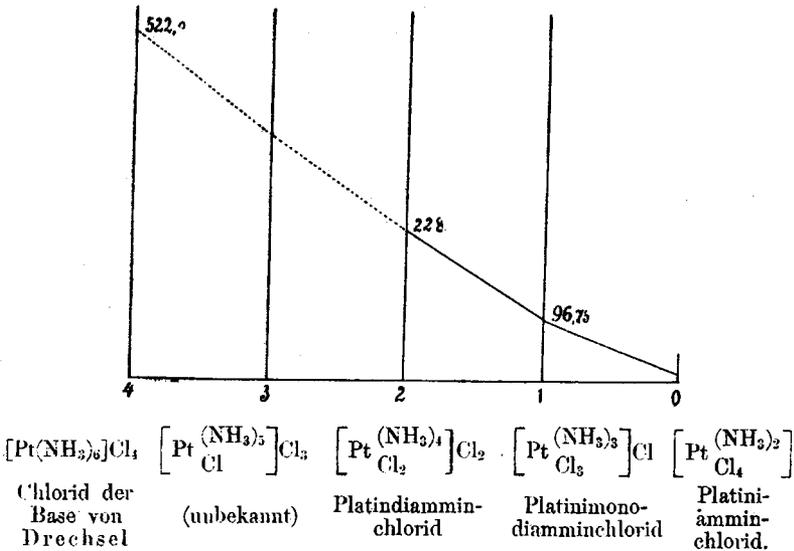
nur für die Verbindungen dreiwertiger, sondern auch für diejenigen zweiwertiger und vierwertiger Metalle festgestellt, so im besonderen für die Platinammoniake, von denen die experimentellen Arbeiten von P. T. Cleve<sup>1)</sup> zahlreiche, chemisch gut charakterisierte Verbindungstypen kennen gelehrt hatten.

Beim zweiwertigen Platin konnte folgende Reihe nachgewiesen werden:

Molekulare Leitfähigkeiten bei 1000 Liter Verdünnung.



und beim vierwertigen die nachstehende:



<sup>1)</sup> P. T. Cleve, On ammoniacal Platinum Basis, Stockholm 1872.

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen war jedoch der Nachweis, daß die ammoniakärmsten Glieder der Metallammoniake:



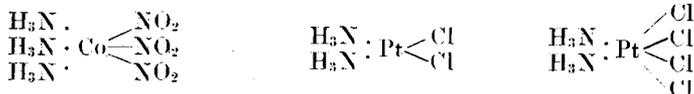
immer eine von Null nur wenig verschiedene elektrolytische Leitfähigkeit besitzen, d. h. daß sie sich genau so verhalten wie Trinitrotriamminkobalt. Auch in diesen Verbindungen müssen somit sämtliche Säurereste in direkter Bindung mit den Metallatomen stehen und die Metallatome infolgedessen noch Affinitäten zur Bindung der gleichzeitig vorhandenen Ammoniakmoleküle betätigen. Diese Folgerung hat wegen ihrer weittragenden Bedeutung, wie leicht erklärlich, vielfach Widerspruch<sup>1)</sup> hervorgerufen, und auch die Richtigkeit der experimentellen Grundlagen ist von gewisser Seite angezweifelt worden. Ich habe deshalb die Versuche von Miolati und mir vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit Prof. Ch. Herty<sup>2)</sup> noch einmal mit aller Sorgfalt durchgeführt und dabei die früher gewonnenen Resultate in vollem Umfange bestätigt gefunden. Die den Konstitutionsbetrachtungen der Metallammoniake als Grundlage dienenden Tatsachen sind dadurch vollkommen sichergestellt worden, und man wird deshalb auch die theoretischen Konsequenzen, die sich aus denselben ergeben, als einwandfrei begründet ansehen müssen.

Es wäre nun noch die Frage zu erörtern, in welcher Weise man sich die Bindung der Ammoniakmoleküle im Triamminkobaltnitrit und analogen Verbindungen zu denken hat. Daß diese Ammoniakmoleküle an die Metallatome gebunden sind, ergibt sich ohne weiteres aus dem Verhalten der betreffenden Verbindungen. Durch energische Reaktionen kann man nämlich die vorhandenen Säurereste durch andere ersetzen, oder man kann dieselben in ionogene Bindung überführen, ohne daß die Bindungsweise der Ammoniakmoleküle eine Änderung erfährt. Die Annahme einer aktiven Beteiligung der Säurereste an der Kettung der Ammoniake ist deshalb ausgeschlossen. Für die Beurteilung der Bindungsweise der Ammoniake ist aber ferner von Wichtigkeit, daß die Ammoniakmoleküle einzeln durch andere Moleküle ersetzt werden können, die ebenfalls in direkte Bindung zu den Metallatomen treten, wie bei der Entwicklung der Beziehungen zwischen Metallammoniakten und Komplexsalzen dargelegt werden soll. Dadurch wird gezeigt, daß jedes einzelne Ammoniakmolekül unab-

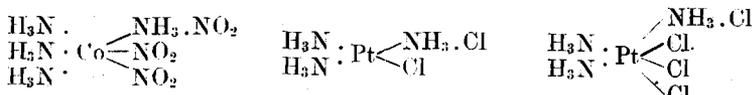
<sup>1)</sup> Em. Petersen, Zeitschr. für phys. Chem. **22**, 410 [1897]. — P. Klason, diese Berichte **28**, 1477, 1489, 1493 [1895].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. **38**, 331 [1901].

hängig von den anderen an das Metall gebunden sein muß. Für das Trinitrotriamminkobalt, das Platosanmin- und das Platinammin-Chlorid ergeben sich deshalb folgende Konstitutionsformeln:



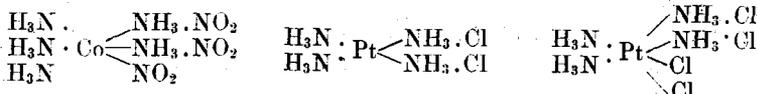
und für die ammoniakreicheren Metallammoniake auf Grund unserer vorhergehenden Betrachtungen die folgenden:



Dinitrotetramminkobalt-  
salze

Platosemidiammin-  
salze

Platinsemidiammin-  
salze



Nitropentamminkobalt-  
salze

Platodiammin-  
salze

Platindiammin-  
salze



Hexamminkobaltsalze

Hexamminkobaltsalze

Hiermit haben wir auf rein experimenteller Grundlage die Konstitutionsformeln der Metallammoniake abgeleitet, und es bleibt noch die theoretische Frage zu beantworten, durch welche Art von Kräften die Bindung der Ammoniakmoleküle an die Metallatome zustande kommt.

Wenn sich Ammoniak und Kobalttrinitrit zu Trinitrotriamminkobalt, oder wenn sich Platinchlorid und Ammoniak zu Platinamminchlorid vereinigen, so kommen am Kobalt noch drei, am Platin noch zwei Affinitäten zur Betätigung:



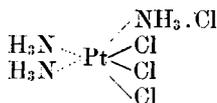
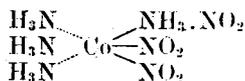
Diese am Kobalt und Platin neu auftretenden Affinitäten können vorderhand den gewöhnlichen Valenzen nicht gleich gestellt werden; denn weder Kobalt noch Platin vereinigen sich mit einer entsprechenden Anzahl einwertiger Gruppen, wie Cl, OH usw., und die angelegerten Ammoniakmoleküle können bekanntlich nicht als einwertige Radikale aufgefaßt werden.

Es erscheint deshalb angezeigt, diesen neuen Affinitätskräften einen besonderen Namen zu geben. Zum Unterschied von den gewöhnlichen Valenzen, die man zweckmäßig als Hauptvalenzen unterscheidet, kann man sie Nebervalenzen nennen. Dabei muß aber stets im Auge behalten werden, daß diese Unterscheidung nur ein Notbehelf sein kann, und daß man später sicher dazu gelangen wird, den Valenzbegriff wieder einheitlich zu gestalten. Bis jetzt erscheint aber das experimentelle Material, welches sich als Grundlage für eine solche Vereinheitlichung verwerten ließe, als unzureichend. Dasselbe muß jedenfalls besonders in bezug auf die Frage nach dem wechselnden Affinitätswert der Valenzen und in bezug auf die Frage, ob bei der Absättigung von Hauptvalenzen nicht zwischen rein chemischen und elektrochemischen Erscheinungen zu unterscheiden ist und inwieweit erstere durch letztere überdeckt und verschleiert werden, ergänzt werden. Bis dahin wird man an der Unterscheidung von Haupt- und Nebervalenzen festhalten müssen.

Verbinden sich Trinitrotriamminkobalt und Tetrachlorodiamminplatin mit mehr Ammoniak, so entstehen die ammoniakreicheren Metallammoniake, von denen unsere Betrachtungen ausgegangen sind. Der Zutritt eines jeden Ammoniakmoleküls veranlaßt, wie früher betont wurde, den Übergang eines negativen Restes aus dem nicht-ionogenen in den ionogenen Zustand. Dieser Funktionswechsel bei der Bildung ammoniakreicherer Metallammoniake entspricht vollkommen demjenigen bei der Bildung organischer Ammoniumverbindungen aus Alkylhalogenen und Ammoniak, also z. B. demjenigen bei der Entstehung von Methylammoniumjodid aus Jodmethyl und Ammoniak:



Nun nimmt man bekanntlich in letzterem Falle an, daß der Stickstoff fünfwertig werde. Überträgt man diese Auffassung auf die Bildung obiger Metallammoniake, so gelangt man zu Formeln, in denen die verschiedenen Ammoniakmoleküle durch verschiedenartige Valenzen gebunden sind, z. B.:



Eine solche Annahme führt bei den ammoniakreicheren Metallammoniakten zu recht verwickelten Folgerungen. Im besonderen ergibt sie für zahlreiche Reihen die Möglichkeit neuer Isomerieerscheinungen. So sollten z. B. von den Xanthosalzen:  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{X}_2$ , wenn die sechs Radikale in symmetrischer Gruppierung um das Kobaltatom angenommen werden, nicht weniger als drei isomere Reihen bestehen.

Für die Existenz solcher Isomeren spricht aber in der ganzen Chemie der Metallammoniate nicht eine Tatsache, und infolgedessen kann die Auffassung, daß die Ammoniakmoleküle verschiedenartig gebunden seien, nicht aufrecht erhalten werden. Den experimentell festgestellten Verhältnissen tragen die für die Metallammoniate entwickelten Konstitutionsformeln nur unter der Voraussetzung vollkommen Rechnung, daß sämtliche Ammoniakmoleküle in gleicher Weise gebunden sind. Dies ist aber nur möglich, wenn alle Ammoniakmoleküle durch Nebenvalezen an die Zentralatome gekettet sind. Daraus folgt dann erstens, daß der Stickstoff bei der Einlagerung des Ammoniaks nicht fünfwertig wird, sondern außer den drei zur Kettung der Wasserstoffatome verwendeten Hauptvalezen nur noch eine Nebenvaleze betätigt, und zweitens, daß der Säurerest infolge der Ammoniakaddition zwar seine Bindungsstelle ändert, sich aber nicht mit dem Stickstoff des Ammoniaks verbindet. Der Funktionswechsel des Säurerestes kommt infolgedessen nur dadurch zustande, daß das sich einschubende Ammoniakmolekül den Säurerest aus der direkten Metallbindung in eine indirekte drängt, in der er valenzchemisch entweder noch zum Element gehört, mit dem er ursprünglich verbunden war, oder aber, was noch wahrscheinlicher ist, zum ganzen komplexen Radikal, mit dem er sich dann in ionogener Bindung befindet.

Die letztere Vorstellung ergibt einen neuen Begriff, den ich als »indirekte Bindung« bezeichnen möchte. Es soll durch denselben die Erscheinung umfaßt werden, daß eine ionogene Gruppe valenzchemisch zu einem komplexen Radikal gehören kann, ohne daß sie an ein bestimmtes Elementaratom desselben gekettet ist. In der Formulierung wird man dieser Auffassung durch folgende Schreibweise Ausdruck geben können:



Zum Schluß sei hervorgehoben, daß sich der Begriff der indirekten Bindung nicht auf den hier speziell behandelten Fall der Konstitution der Metallammoniate beschränken läßt, sondern daß derselbe auch auf die Konstitution der nach gleicher Bildungsweise entstehenden organischen Ammoniumverbindungen und auf die Konstitution der einfachen Ammoniumsalze Anwendung finden muß<sup>1)</sup>.

Mit wenigen Worten sei nun noch auf einen weiteren theoretischen Begriff eingegangen, der sich aus der Betrachtung der Zusammen-

<sup>1)</sup> Bezüglich der Ammoniumformel siehe A. Werner, Zur Valenzfrage, Zeitschr. für angew. Chem. **19**, 1345 [1906].

mensetzung der Metallammoniake ergibt, auf denjenigen der Koordinationszahl. Vergleicht man die Zusammensetzung der verschiedenen Metallammoniake, so findet man, daß die Komplexbildung nicht unbeschränkt erfolgt, sondern daß sie nach Anlagerung einer bestimmten Anzahl von Ammoniakmolekülen zum Abschluß kommt. Im besonderen läßt sich eine Grenze in bezug auf die Zahl der Gruppen, welche direkt mit einem als Zentrum eines komplexen Radikals wirkenden Atom verbunden sein können, feststellen. Dabei ist noch auffällig, daß diese Grenze bei den verschiedenen Elementen nicht verschieden, sondern bei vielen Elementen gleich ist. Am häufigsten tritt die Grenzzahl sechs auf. Unter den so überaus zahlreichen Metallammoniaksalzen ist z. B. nicht eine gut charakterisierte Verbindung bekannt, in der die Grenzzahl sechs überschritten würde. Man kann sich deshalb der Ueberzeugung nicht verschließen, daß dieser Grenzzahl eine für die Charakteristik der Elementaratome wichtige Bedeutung zukommt, und ich habe ihr deshalb die Bezeichnung »Koordinationszahl« beigelegt.

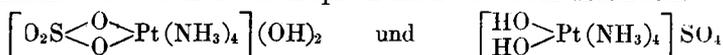
Unter Koordinationszahl versteht man somit diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Einzelgruppen im Maximum mit einem Elementaratom in direkter Bindung stehen können. Bei den meisten Elementen hat die Koordinationszahl den Wert 6, bei einigen wenigen Elementen: Bor, Kohlenstoff und Stickstoff, ist sie gleich vier. Welche spezielle theoretische Bedeutung dem Begriff der Koordinationszahl zukommt, läßt sich bis jetzt kaum endgültig entscheiden; am wahrscheinlichsten erscheint es, daß sie eine Raumzahl ist.

Ionisationsmetamerie<sup>1)</sup>. Die für die Metallammoniake abgeleiteten Konstitutionsformeln ermöglichen es, eine Reihe von Isomerieerscheinungen, die diesen Verbindungen eigentümlich sind, strukturell in sehr einfacher Weise zu deuten. Diese Isomerieerscheinungen möchte ich unter der Bezeichnung »Ionisationsmetamerie« zusammenfassen, weil sich die Isomeren dadurch voneinander unterscheiden, daß sie in wässriger Lösung in verschiedene Ionen dissoziieren. So kennt man z. B. zwei isomere Verbindungen:  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4(\text{OH})_2$ . Die eine<sup>2)</sup> verhält sich als starke Base, zieht wie Alkalilaugen Kohlen-

<sup>1)</sup> Diese Isomerieerscheinungen habe ich früher als Ionisationsisomerie zusammengefaßt. Da diese Bezeichnung jedoch von A. Hantzsch schon früher für eine andere Isomerieerscheinung vorgeschlagen worden ist, so soll durch die Einführung des Begriffs der »Ionisationsmetamerie« eventuellen Verwechslungen vorgebeugt werden.

<sup>2)</sup> Aus  $\left[ \text{Pt} \begin{array}{c} \text{SO}_4 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{SO}_4$  (P. T. Cleve, Om Ammoniakaliska Platina Föreningar 1866, S. 72) mit einem Molekül  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (W.).

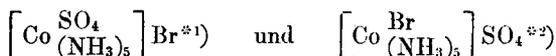
dioxyd aus der Luft an und fällt Metalloxyde aus ihren Salzen, zeigt aber in wäßriger Lösung keine Reaktionen auf Sulfationen, gibt also z. B. mit Bariumsalzen keinen Niederschlag von Bariumsulfat. Die zweite Verbindung<sup>1)</sup> ist ein vollkommen neutrales Salz und verhält sich wie ein normales Sulfat, d. h. scheidet mit Bariumsalzen sofort Bariumsulfat ab. Aus diesen Reaktionen ist zu schließen, daß die erste Verbindung Hydroxylionen, aber keine Schwefelsäureionen abdissoziiert, die zweite hingegen Schwefelsäureionen, aber keine Hydroxylionen. Die Ursache der Isomerie findet in folgenden Koordinationsformeln einen zweckentsprechenden bildlichen Ausdruck:



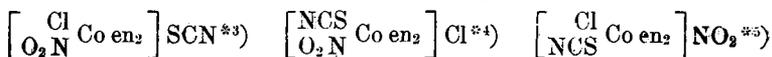
Sulfatotetramminplatehydroxyd                      Dihydroxylotetramminplatesulfat.

Die erste Verbindung ist Sulfatotetramminplatin-hydroxyd, die zweite Dihydroxylotetramminplatin-sulfat.

Die Ionisationsmetamerie tritt bei den Metallammoniaken sehr häufig auf. Einige Beispiele finden sich im folgenden zusammengestellt, wobei die außerhalb der Klammern stehenden Säureradikale stets diejenigen sind, die als einfache Ionen auftreten:



Sulfatopentamminkobaltbromid                      Bromopentamminkobaltisulfat.



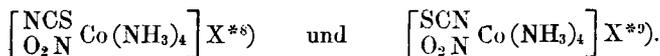
Chloronitrodiäthylendiaminkobaltirhodanid      Rhodanatonitrodiäthylendiaminkobaltchlorid      Chlororhodanotodiäthylendiaminkobaltinitrit



Dichlorodiäthylendiaminkobaltnitrit (grün)      Chloronitrodiäthylendiaminkobaltchlorid (ziegelrot).

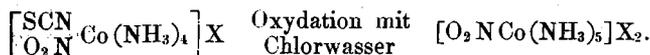
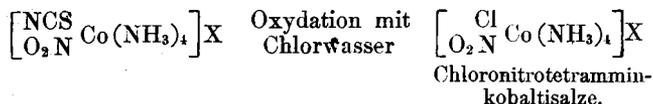
Salzisomerie. Die Koordinationsformeln erklären ferner eine zweite Art von Isomerieerscheinungen, die bei den Metallammoniaken aufgefunden worden sind, und die ich als Salzisomerie zusammengefaßt habe. Diese Isomerie beruht darauf, daß die isomeren Zustände von Radikalen tautomerer Säuren (Rhodanwasserstoffsäure, salpetrige Säure) bei direkter Bindung der Radikale an die Metallatome in ähnlicher Weise stabilisiert werden wie in den isomeren Esterformen.

So konnten z. B. zwei Reihen von Nitrorhodanatotetramminsalzen aufgefunden werden, die in folgendem Isomerieverhältnis zueinander stehen:

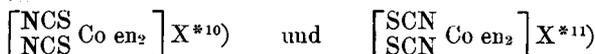


<sup>1)</sup> P. T. Cleve, K. Vet. Ak. Handb. Bd. 7, No. 6, S. 12 [1868]

Der Konstitutionsbeweis ergibt sich aus dem verschiedenen Verhalten der beiden Verbindungen bei der Oxydation mit Chlor:

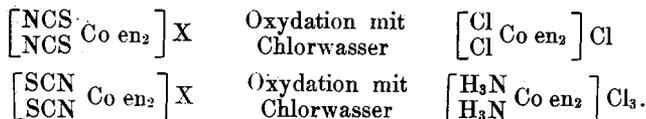


Im gleichen Isomerieverhältnis stehen zwei Reihen von Dirhoda-  
natodiäthylendiaminkobaltsalzen:

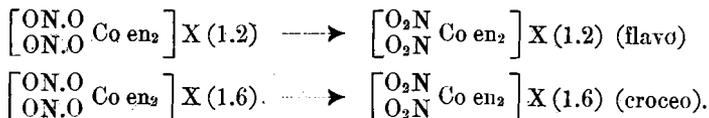


\*1) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **34**, 270 [1885]. —  
\*2) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **19**, 49 [1979]. — \*3) A.  
Werner, diese Berichte **34**, 1737 [1901]. — \*4) A. Werner und N. Goslings  
(N. Goslings, Dissertation, Zürich 1903, S. 56). — \*5) A. Werner (noch  
nicht veröffentlichte Untersuchung). — \*6) A. Werner (noch nicht veröffent-  
lichte Untersuchung). — \*7) A. Werner, diese Berichte **34**, 1737 [1901]. —  
\*8) A. Werner und R. Klien, Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 111 [1899].  
— \*9) A. Werner und E. Zinggeler (E. Zinggeler, Dissertation, Zürich  
1902, S. 32). — \*10) A. Werner und F. Bräunlich, Zeitschr. für anorgan.  
Chem. **22**, 141 [1899]. — \*11) A. Werner und F. Bräunlich, Zeitschr. für  
anorgan. Chem. **22**, 127 [1899].

Die Oxydation mit Chlorwasser führt zu folgenden Umwandlungen:



Salzisomerie besteht ferner zwischen je zwei Reihen von Dinitrito-  
und Dinitro-Diäthylendiaminkobaltsalzen<sup>1)</sup>. Das Isomerieverhältnis  
findet in folgenden Formeln seinen Ausdruck:

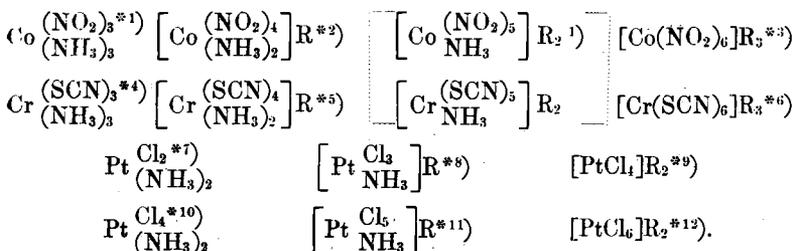


## 2. Konstitutionelle Beziehungen zwischen Metall- ammoniaken und Komplexsalzen.

Wir haben früher schon hervorgehoben, daß sich die Ammoniak-  
e in den nichtleitenden Metallammoniaken einzeln durch Moleküle an-  
derer Verbindungen ersetzen lassen. Für diesen Ersatz erweisen sich

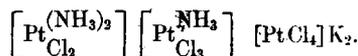
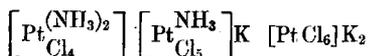
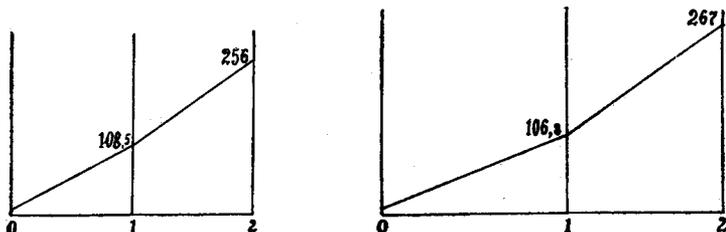
<sup>1)</sup> A. Werner, Zeitschr. für angew. Chem. **19**, 1645 [1906].

einfache Salze, wie Nitrite, Halogenide, Rhodanide usw., als besonders geeignet. Werden sämtliche Ammoniake substituiert, so entstehen Verbindungen, die man früher als Doppelsalze bezeichnete, jetzt häufiger Komplexsalze nennt. Die Verbindungen, in denen das Ammoniak nur teilweise durch salzartige Komponenten vertreten ist, stellen Übergangsglieder zwischen den Metallammoniakten und den Komplexsalzen dar. Als Beispiele bekannter Übergangsreihen dieser Art seien die folgenden angeführt:



In allen diesen Verbindungen ist keiner der negativen Reste ionisierbar. Dies ergibt sich sowohl aus dem chemischen Verhalten der Verbindungen, als auch aus ihrem molekularen elektrischen Leitvermögen.

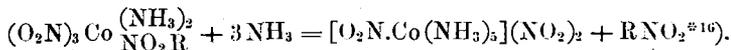
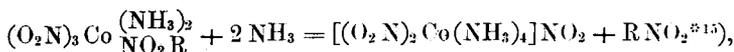
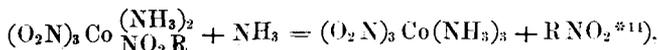
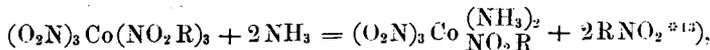
Molekulare Leitfähigkeiten bei 1000 Liter Verdünnung:



Durch die Existenz der Übergangsreihen kommt deutlich zum Ausdruck, daß konstitutionelle Beziehungen zwischen den Metallammoniakten und den Komplexsalzen bestehen müssen. Zu derselben Ansicht gelangt man auch auf Grund zahlreicher Umsetzungen, durch die sich Komplexsalze und Metallammoniake ineinander überführen lassen.

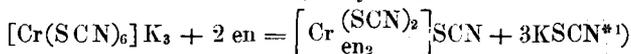
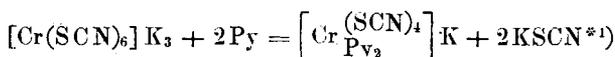
1) Die Verbindungstypen, deren Formeln in punktierten Klammern eingeschlossen sind, sind noch unbekannt.

Dies sei an einigen Beispielen dargelegt. Beim Kaliumkobaltnitrit sind folgende Reaktionen durchgeführt worden:

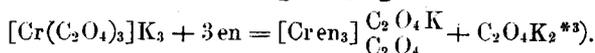
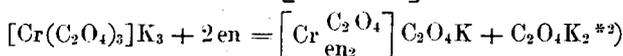
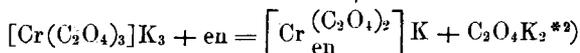


\*1) O. L. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. [1] **97**, 412 [1866]. —  
 \*2) O. L. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. [1] **97**, 406 [1866]. —  
 \*3) Fischer, Poggend. Ann. **74**, 124; Aug. Stromeyer, Ann. d. Chem. **96**, 220; S. P. Sadtler, diese Berichte **3**, 308 [1870]; Chem. Zentralblatt **229** [1870]. — \*4) A. Werner und J. v. Halban, diese Berichte **39**, 2672 [1906]. — \*5) Reinecke, Poggend. Ann. **126**, 113; A. Werner und G. Richter, Zeitschr. für anorgan. Chem. **15**, 243 [1897]. — \*6) J. Rösler, Ann. d. Chem. **141**, 195 [1867]. — \*7) *cis*- und *trans*-Dichlorodiamminplatin (o.) (Platosemidiammin- und Platosamminchlorid). — \*8) A. Cossa, diese Berichte **23**, 2503 [1890]. — \*9) Salze der Platochlorwasserstoffsäure. — \*10) *cis*- und *trans*-Tetrachlorodiamminplatin. — \*11) A. Cossa, diese Berichte **23**, 2503 [1890]. — \*12) (Salze der Platinchlorwasserstoffsäure). — \*13) A. Werner, (unveröffentlichte Untersuchungen). — \*14) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **7**, 309 [1894]. — \*15) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **5**, 156 [1894]. — \*16) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **5**, 183 [1894].

Am Kaliumchromrhodanid hat P. Pfeiffer folgende Übergänge nachgewiesen:

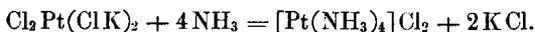
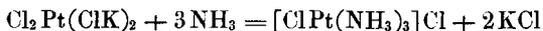
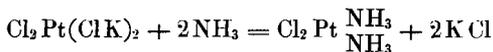
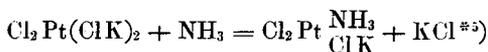


Im blauen chromoxalsäuren Kalium kann man schrittweise einen Oxalsäurerest nach dem anderen durch Äthylendiamin ersetzen:

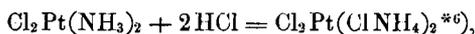


Im Ferrocyanosalzen läßt sich, wie K. A. Hofmann\*4) gezeigt hat, ein RCN durch NH<sub>3</sub> substituieren, wobei Salze:  $\left[ \text{Fe} \begin{matrix} \text{Cy}_5 \\ \text{NH}_3 \end{matrix} \right] \text{R}_3$  entstehen.

Mit Kaliumplatinchlorür,  $K_2PtCl_4$ , erhält man bei der Einwirkung von Ammoniak folgende Reaktionen:



Umgekehrt lassen sich Metallammoniate auch in Komplexsalze überführen, z. B.



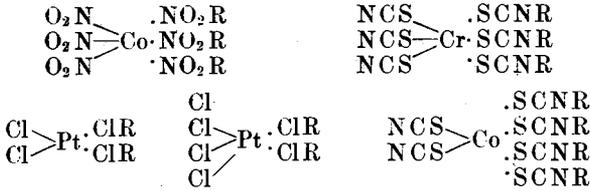
In den Fällen, in denen das Ammoniak oder das Amin weniger fest gebunden ist, erfolgen diese Umwandlungen mit großer Leichtigkeit. So hat z. B. H. Großmann<sup>\*7)</sup> in neuerer Zeit gezeigt, daß zahlreiche Phenylhydrazinverbindungen von Kobalt-, Nickelrhodanid usw. durch Rhodanwasserstoffsäure glatt in die entsprechenden Komplexsalze übergehen, z. B.



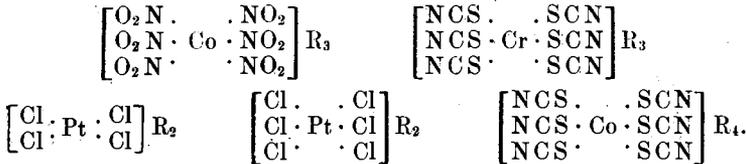
usw.

\*1) P. Pfeiffer, diese Berichte **39**, 2120 [1906]. — \*2) A. Werner und H. Schwarz, (H. Schwarz Dissert., Zürich 1903). — \*3) A. Werner (unveröffentlichte Beobachtung). — \*4) K. A. Hofmann, Zeitschr. für anorgan. Chem. **12**, 167 [1896]. — \*5) A. Cossa, diese Berichte **23**, 2503 [1890]. — \*6) Durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr (A. Werner). — \*7) H. Großmann und F. Hünseler, Zeitschr. für anorgan. Chem. **64**, 399 [1905].

Alle diese gegenseitigen Umwandlungen von Metallammoniaten und Komplexsalzen, ferner die schon charakterisierten Übergangsreihen zwischen den beiden Verbindungsklassen, und endlich nicht zum wenigsten die Eigenschaften der Komplexsalze, in denen die Einzelkomponenten analytisch ebenso wenig nachweisbar sind wie die in Metallammoniaten direkt an Metall geketteten Säurereste, führen notwendigermaßen zur Annahme, daß die Komplexsalze in gleicher Weise konstituiert sind wie die Metallammoniate, d. h., daß ihre analytisch nicht nachweisbaren Einzelkomponenten in direkter Bindung mit den zentralen Metallatomen stehen. Daraus ergeben sich für diese Komplexsalze Konstitutionsformeln der folgenden Art:

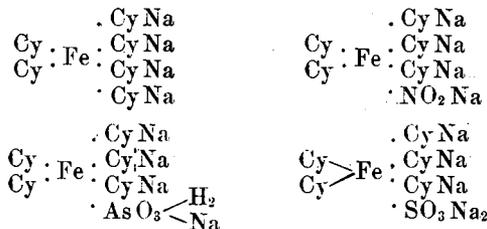


Aber auch für diese Komplexsalze ist kaum anzunehmen, daß die Säurereste teilweise durch Haupt- und teilweise durch Nebenvalenzen gebunden sind, und man trägt den experimentellen Tatsachen besser Rechnung, wenn man den Formeln folgende Gestalt gibt, in denen sämtliche Säurereste gleichartig gebunden sind:



Daß durch Wasser zerlegbare Doppelsalze, die durch ihre Zusammensetzung, Bildungsweisen und Umwandlungen den gegen Wasser beständigen entsprechen, deren Konstitutionsformeln sich aber mit den heute zur Verfügung stehenden Methoden nicht bestimmen lassen, analog konstituiert sind, ist kaum zu bezweifeln; sehr wünschenswert erscheint es jedoch, durch neue Untersuchungsmethoden zu einwandfreien experimentellen Grundlagen für die bis jetzt nur aus Analogieschlüssen abgeleiteten Konstitutionsformeln solcher Komplexsalze zu gelangen.

An der Bildung von Komplexsalzen können sich auch Salz-moleküle beteiligen, die andere Säurereste enthalten als die Verbindungen, an die sie sich addieren. Dadurch entstehen Komplexsalze, deren komplexe Radikale verschiedenartige einfache Säurereste enthalten. Solche Verbindungen bezeichnet man zweckmäßig als Mischsalze. Man kennt eine große Zahl derselben, und ich möchte deshalb nur ein charakteristisches Beispiel anführen, das wir den Untersuchungen von K. A. Hofmann in der Prussidgruppe verdanken:



Häufig beobachtet man aber auch, daß sich bei der Komplexbildung mehr Salzmoleküle anlagern, als der Koordinationszahl des als Zentrum wirkenden Metallatoms entspricht. So bildet z. B. Antimonpentachlorid, trotzdem die Koordinationszahl des Antimons sicher gleich sechs ist, folgende Chlorosalze:

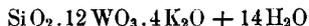
$\text{SbCl}_7 \cdot \text{Mg} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SbCl}_6 \cdot \text{Fe} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SbCl}_7(\text{HChin})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
in denen das komplexe Radikal scheinbar mehr als sechs Chloratome enthält, und ähnliche Verbindungstypen treten bei vielen anderen Elementen auf. Für die Antimonverbindungen obiger Formeln konnten aber R. F. Weinland und Hans Schmid<sup>1)</sup> zeigen, daß in ihren frisch bereiteten salpetersauren Lösungen nur das sechs Chloratomen entsprechende Chlor nicht direkt fällbar ist, während das andere die gewöhnlichen analytischen Reaktionen zeigt. Die betreffenden Verbindungen sind deshalb strukturell folgendermaßen aufzulösen:  $[\text{SbCl}_6] \cdot \text{MgCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{SbCl}_6] \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{SbCl}_6](\text{HChin})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Diese Untersuchungen bedeuten somit einen bemerkenswerten Fortschritt in der Erkenntnis der Konstitution dieser scheinbar anomal zusammengesetzten Komplexsalze.

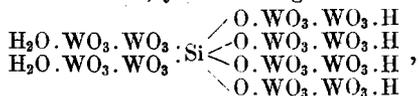
Die im vorhergehenden bezüglich des Baus von Komplexsalzen gewonnenen allgemeinen Gesichtspunkte sind auch für die Auffassung der Bildung gewöhnlicher Sauerstoff-, Sulfo- und Selenosalze aus einfachen Oxyden, Sulfiden und Seleniden von Bedeutung. Darauf näher einzugehen, verbietet uns jedoch die Zeit, und nur mit einem Wort sei noch darauf hingewiesen, daß die Zusammensetzung zahlreicher komplexer Sauerstoffsäuren von der Art der Kieselwolfram-, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäuren<sup>2)</sup> ganz bestimmt erkennen läßt, daß diese Verbindungen sich in derselben gesetzmäßigen Weise aufbauen, wie die besprochenen einfacheren Komplexsalze. Dies werde ich, nach Abschluß der in dieser Richtung unternommenen

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **44**, 41 [1905].

<sup>2)</sup> So kommt z. B. der Kieselwolframsäure, welche, wie die Zusammensetzung des Kaliumsalzes:



lehrt, eine achtbasische Säure ist, jedenfalls folgende Konstitution zu:



und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß zwischen ihr und der Wolframkieselsäure, welche die gleiche Zusammensetzung hat, geometrische Isomerie besteht, die auf dieselben Raumformeln zurückzuführen ist, wie die Isomerie der später zu besprechenden *cis*- und *trans*-Verbindungen der Tetramminkobaltsalze.



schon eine ziemlich große. Ein spezieller Fall von Koordinationsisomerie tritt ein, wenn die Zentralatome der komplexen Radikale voneinander verschieden sind, was folgende Beispiele zeigen können:

- 1)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]^{*5)}$  und  $[\text{PtCl}_4][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{*6)}$
- 2)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]^{*7)}$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]^{*8)}$ .

Auch von solchen Koordinationsisomeren kennt man schon eine ganze Reihe. Ihre Kenntnis ist in neuerer Zeit durch eine Untersuchung von P. Pfeiffer<sup>\*9)</sup> über »Koordinations-Isomerie und -Polymerie bei Chromsalzen« wesentlich gefördert worden.

Damit mögen die Darlegungen über die Beziehungen zwischen den Metallammoniaken und den Komplexsalzen abgeschlossen werden, und wir wenden uns zur Betrachtung der Hydrate.

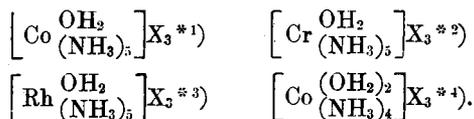
<sup>\*1)</sup> Magnus, Poggend. Ann. **14**, 242. — <sup>\*2)</sup> A. Cossa, diese Berichte **23**, 2503 [1890]. — <sup>\*3)</sup> A. Cossa, diese Berichte **23**, 2503 [1890]. — <sup>\*4)</sup> Mich. Peyrone, Ann. d. Chem. **51**, 1 [1844]. — <sup>\*5)</sup> Buckton, Ann. d. Chem. **84**, 270 [1852]. — <sup>\*6)</sup> E. Millon und A. Comaille, Compt. rend. **57**, 1887. Jahresber. **1863**, 289. — <sup>\*7)</sup> C. D. Braun, Ann. d. Chem. **125**, 183 [1863]. <sup>\*8)</sup> S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **30**, 31 [1884]; P. Pfeiffer, Ann. d. Chem. **346**, 42 [1906]. — <sup>\*9)</sup> Ann. d. Chem. **346**, 28 [1906].

### 3 Über die Beziehungen zwischen Metallammoniaken und Hydraten.

Untersuchungen über die Natur der Metallsalzhydrate haben mich seit dem Beginne meiner Arbeiten über die Metallammoniake fortgesetzt beschäftigt. Die Hydrate zeigen aber so verwickelte Verhältnisse und sind experimentell so schwierig zu bearbeiten, daß die gewonnenen Resultate zu einer erschöpfenden theoretischen Behandlung dieser Verbindungen nicht ausreichen. Immerhin haben sie sicheren Aufschluß über die Konstitution der einfacher gebauten Hydrate ergeben, so daß sich die Wege erkennen lassen, auf denen es möglich sein wird, weiter in das unbekannte Gebiet einzudringen. Die leitenden Gesichtspunkte für die Untersuchungen ergaben sich aus der Auffassung, daß die Hydrate chemisch wohl definierte Verbindungen sind, die sich in konstitutioneller Beziehung den Metallammoniaken an die Seite stellen. Diese Anschauung stützte sich einerseits auf die Beobachtung, daß bei einer großen Anzahl von Metallsalzen, die mit Ammoniak Hexamminsalze geben, vorwiegend Hydrate mit sechs Molekülen Wasser auftreten, so bei den Salzen von Kobalt, Chrom, Nickel usw., und andererseits auf die von S. M. Jörgensen<sup>1)</sup> fest-

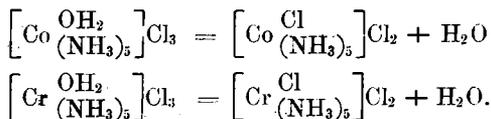
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **31**, 49 [1885]; Zeitschrift für anorg. Chem. **2**, 279 [1892].

gestellte Tatsache, daß sich von den Hexamminsalzen durch Austausch von einem oder 2 Molekülen Ammoniak gegen Wasser Verbindungen ableiten, die in ihrem Verhalten den Hexamminsalzen entsprechen. Zwischen diesen beiden Erscheinungen sollte, wenn die Annahme konstitutioneller Beziehungen zwischen Metallammoniakten und Hydraten begründet war, ein Zusammenhang bestehen, der sich experimentell mußte feststellen lassen. Dies ist in der Tat möglich gewesen, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird. Die aus den Hexamminsalzen durch Substitution von einem oder zwei Ammoniakmolekülen durch Wasser entstehenden Verbindungsreihen sind die Aquopentamminsalze (Pentamminroseosalze) und die Diaquotetramminsalze (Tetramminroseosalze), z. B.:

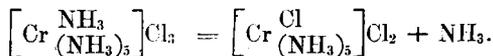


- \*1) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **31**, 49 [1885]. —  
 \*2) M. T. Christensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **23**, 26 [1880]. —  
 \*3) S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **34**, 394 [1886]. —  
 \*4) S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **2**, 279 [1892].

In diesen spielt das Wasser dieselbe Rolle wie das Ammoniak in den Metallammoniakten, d. h. beim Austritt eines jeden Wassermoleküls verliert ein Säurerest seine ionogenen Eigenschaften. So gehen die Aquopentamminchloride des Kobalts und Chroms, wenn ihnen das Wasser entzogen wird, in Chloropentamminchloride über:



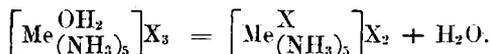
Die vollkommene Übereinstimmung in der funktionellen Bedeutung des Wassers und des Ammoniaks zeigt sich im letzteren Falle um so deutlicher, als aus Hexamminchromchlorid ebenso leicht unter Austritt eines Ammoniakmoleküls Chloropentamminchromchlorid entsteht:



Ähnlich wie Aquopentamminchloride verhalten sich Aquopentammin-kobalt- und -chrombromid, Aquopentamminchromjodid und Aquopentamminkobaltnitrat. Durch Austritt von Wasser entstehen Bromopentammin-kobalt- und -chrombromid, Jodopentamminchromjodid und Nitratopentamminchromnitrat. Ferner ist hervorzuheben, daß diese Aquosalze durch Einwirkung von salpetriger Säure in Nitro-

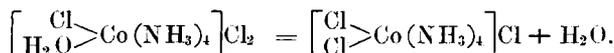
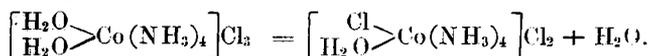
pentamminsalze. von Rhodanwasserstoffsäure in Rhodanatopentamminsalze übergehen.

Wir können somit das Verhalten allgemein dahin zusammenfassen, daß beim Austritt von Wasser die verschiedensten Säurereste in direkte Bindung zum Metallatom treten:



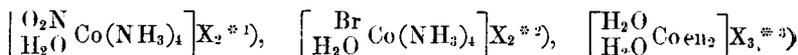
Auch mehrwertige Säurereste verhalten sich in dieser Weise, so z. B. diejenigen von Schwefelsäure, Oxalsäure, schwefliger Säure, Kohlensäure usw.

Aus den Diaquotetramminkobaltisalzen, in denen sämtliche Säurereste ionogen gebunden sind, entstehen durch Verlust eines Moleküls Wasser Acidoaquotetramminsalze, in denen ein Säurerest zum komplexen positiven Radikal gehört, und durch Verlust beider Wassermoleküle Diacidotetramminsalze, in denen nur noch ein Säurerest ionogene Eigenschaften hat, z. B. \*<sup>1)</sup>:

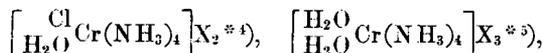


\*<sup>1)</sup> Vortmann, diese Berichte **10**, 1451 [1877]; **15**, 1890 [1882]; **22**, 2648 [1889]. — S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **42**, 206 [1886].

Von wasserhaltigen Tetramminsalzen sind noch die folgenden dargestellt worden:



in zwei isomeren Reihen,



\*<sup>1)</sup> S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. **7**, 290 [1894]. —

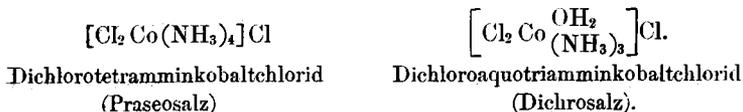
\*<sup>2)</sup> A. Werner u. A. Wolberg, diese Berichte **38**, 2009 [1905]. —

\*<sup>3)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. **19**, 1645 [1906]. — \*<sup>4)</sup> P. T. Cleve, Vet. Akad. Handl. **6**, Nr. 4, 6 [1865]; S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **42**, 206 [1886]. — \*<sup>5)</sup> P. Pfeiffer, Privatmitteilung.

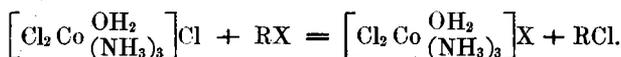
und in allen Fällen konnte nachgewiesen werden, daß den Wassermolekülen dieselbe Bedeutung für den Charakter der Säurereste zukommt, wie in den oben erwähnten Beispielen.

Jörgensen hatte die Ansicht verfochten, daß in den Metallammoniakaten im Maximum zwei Ammoniakmoleküle durch Wasser ersetzbar seien. Er bekämpfte deshalb die von mir aufgestellte Hypothese, daß auch mehr Ammoniakmoleküle substituiert werden können,

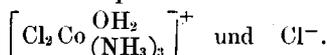
und daß sich dadurch Verbindungen bilden, die als Übergangsglieder zwischen den Metallammoniakten und den bei vollständigem Ersatz von Ammoniak durch Wasser entstehenden gewöhnlichen Hydrate aufzufassen sind, mit aller Energie. Das Experiment lieferte jedoch, wenn auch langsam, den vollgültigen Beweis für meine Annahme. Zunächst konnte gezeigt werden, daß eine von F. Rose<sup>1)</sup> aufgefundene und Dichrosalz genannte Verbindung, als Dichlorotetramminkobaltsalz aufzufassen ist, in dem ein Ammoniakmolekül durch Wasser ersetzt ist:



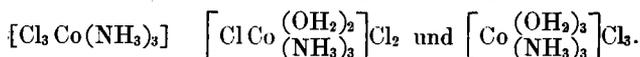
Wegen der Wichtigkeit, die der Feststellung der Natur dieser Verbindung zukommen mußte, ist dieselbe mit allen zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln<sup>2)</sup> untersucht worden. Es wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Säuren und Salzen nur ein Chloratom in Reaktion tritt, so daß die Umsetzungen folgender allgemeinen Gleichung entsprechen:



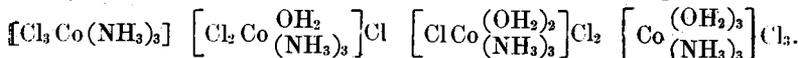
Ferner konnte durch gemeinschaftlich mit A. Miolati und später mit Ch. Herty<sup>3)</sup> ausgeführte Bestimmungen der elektrolytischen Leitfähigkeit der Verbindung in wäßriger Lösung, denen sich infolge der relativ großen Beweglichkeit der intraradikal gebundenen Chloratome ziemlich große Schwierigkeiten entgegenstellten, auch auf physikalisch-chemischem Wege bewiesen werden, daß sich das Dichrosalz in wäßriger Lösung in zwei Ionen spaltet:



In naher Beziehung zum besprochenen Dichrochlorid stehen folgende Verbindungen, deren Darstellung mir<sup>4)</sup> möglich war:



Fügen wir das Dichrochlorid ein, so erhalten wir folgende Reihe:



<sup>1)</sup> F. Rose, Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871.

<sup>2)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. **8**, 161 [1895]; **15**, 143 [1897].

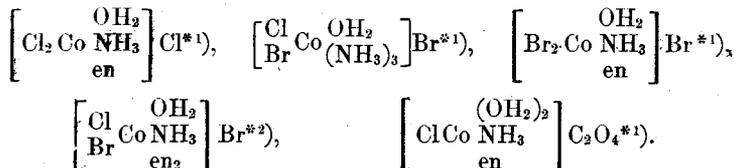
<sup>3)</sup> A. Werner und Ch. Herty, Zeitschr. für physikal. Chem. **38**, 344 [1901].

<sup>4)</sup> A. Werner, diese Berichte **39**, 2673 [1906].

Jedem Wassermolekül in diesen Verbindungen kommt dieselbe Funktion zu wie den Ammoniakmolekülen in den Metallammoniakten. Infolgedessen erfolgt mit dem Ein- oder Austritt eines jeden Wassermoleküls der Funktionswechsel eines Säurerestes.

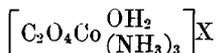
Von den drei Chloratomen haben im Trihydrat alle drei, im Dihydrat zwei, im Monohydrat eines und in der wasserfreien Verbindung keines ionogenen Charakter. Für die Frage nach der Existenz von Hydraten in Lösung ist aber besonders wichtig, daß alle drei Hydrate des Triamminkobaltchlorids selbständige Lösungen geben, aus denen sie unverändert zurückgewonnen werden können. Das Trihydrat gibt eine purpurfarbige, das Dihydrat eine rotblaue und das Monohydrat eine blaugrüne Lösung, und jede dieser Lösungen zeigt charakteristische Reaktionsverhältnisse. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß die Verschiedenheit der einzelnen Hydrate auch in Lösung bestehen bleibt, und man wird deshalb die Existenz dieser Hydrate in Lösung nicht in Abrede stellen können.

Einige andere Triamminsalze, in deren Verhalten die Funktion des Wassers ebenfalls deutlich zutage tritt, deren Untersuchung aber noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist, sind die folgenden:



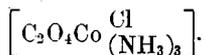
\*1) A. Werner und A. Grün, diese Berichte **38**, 4033 [1905]. — \*2) A. Werner und A. Grün (A. Grün, Dissertation, Zürich 1901).

Sehr klar hat sich die Bedeutung des Wassers auch an einer Reihe von Oxalatoaquotriamminsalzen der allgemeinen Formel



feststellen lassen.

Dargestellt<sup>1)</sup> wurden das Chlorid, Bromid, Nitrat und Dithionat. In Wasser ist das Chlorid leicht löslich; erhitzt man aber diese Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich ein wasserfreies, in Wasser vollständig unlösliches Chlorid aus, dem folgende Konstitution zukommen muß:



<sup>1)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorg. Chem. **15**, 162 [1897]. A. Werner und E. Bindschedler (E. Bindschedler, Dissertation, Zürich 1901).

Gibt man zur kalten wäßrigen Lösung des Aquochlorids Rhodankalium oder Natriumnitrit, so scheidet sich nichts aus; erwärmt man aber die betreffenden Lösungen, so bilden sich die entsprechenden wasserfreien, unlöslichen Salze: Rhodanid und Nitrit:



Fassen wir das theoretische Ergebnis dieser Untersuchungen zusammen, so kommen wir zum Schluß, daß in den Hexamminsalzen mindestens drei Ammoniakmoleküle durch drei funktionell gleich wirkende Wassermoleküle ersetzt werden können.

Es ist aber auch möglich gewesen, Verbindungen darzustellen, die sich durch Substitution von noch mehr Ammoniakmolekülen ableiten. So konnte durch Einwirkung eines Gemisches von Salzsäure und Schwefelsäure auf Kaliumtetranitrodiamminkobaltiat,  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{array} \right] \text{K}$ , eine Verbindungsreihe gewonnen werden<sup>1)</sup>, die der allgemeinen Formel  $\left[ \text{Cl}_2\text{Co} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{X}$  entspricht und somit eine Praseoreihe darstellt, in der zwei Ammoniakmoleküle durch zwei Wassermoleküle ersetzt sind.

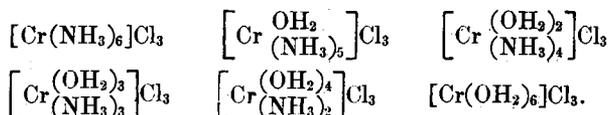
Aus dem Bisulfat der soeben erwähnten Dichlororeihe wurde ferner das normale Sulfat der Chlorotriaquodiamminkobaltreihe erhalten. In diesem Hydrat ist jedoch ein Wassermolekül schon so leicht beweglich, daß es durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure bereits in der Kälte austritt, wobei Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid zurückgebildet wird. An dieser wenig stabilen Bindung des Wassers scheitern die Versuche, Salze noch höherer Hydratformen darzustellen. Die Absicht, beim Kobalt eine vollständige Übergangsreihe zwischen Metallammoniak und Hydraten zu verwirklichen, erscheint aber auch darum als aussichtslos, weil bekanntlich nur wenige Salze des dreiwertigen Kobalts (Sulfat, Doppeloxalate, Alaune usw.) beständig sind, Chlorid und Bromid dagegen, die sich für eine systematische Untersuchung der Hydrate eignen würden, nicht darstellbar sind. Dies veranlaßte mich, nach solchen Übergangsreihen bei den Salzen zweiwertiger Metalle, von denen Hexahydrate bekannt sind, zu suchen. Die Ammoniakadditionsprodukte dieser Salze sind jedoch meistens sehr unbeständig und eignen sich deshalb nicht für die Untersuchung. Viel beständiger erwiesen sich die entsprechenden Verbindungen mit organischen Aminen, im besonderen diejenigen mit Äthylendiamin, von denen wir deshalb eine große Anzahl dargestellt haben<sup>2)</sup>. So konnten von Kupfer-, Nickel-, Zink- und Cadmium-

<sup>1)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorg. Chem. **8**, 172 [1895]; **15**, 165 [1897].

<sup>2)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorg. Chem. **21**, 116 [1899].

salzen usw. Äthylendiaminadditionsprodukte erhalten werden, die den verschiedensten Verbindungstypen entsprechen, und die deutlich erkennen lassen, daß Wasser und Äthylendiamin sich gegenseitig vertreten und zu Verbindungsformen führen, die den gewöhnlichen Hydraten entsprechen. Es ist auch nicht daran zu zweifeln, daß die in dieser Richtung fortgesetzten Versuche geeignetes Material zur Behandlung gewisser, auf die Hydrate bezüglicher Detailfragen liefern werden. Leider sind aber diese Additionsverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle gegen Mineralsäuren unbeständig und gestatten infolgedessen nicht, die wichtige Funktion des Wassers nach denselben Methoden festzustellen, wie bei den wasserhaltigen Metallammoniumsalzen dreiwertiger Metalle. Diese Schwierigkeiten bewogen mich, zu den Salzen eines dreiwertigen Elementes zurückzukehren. Da das Chrom sowohl in seinen Ammoniumverbindungen, als auch in den gewöhnlichen hydratisierten Salzen stabil dreiwertig ist, so bot es die größte Aussicht auf Erfolg.

Da jedoch Chromammoniumverbindungen mit weniger als vier Molekülen Ammonium nicht bekannt waren, so mußten zuerst Methoden aufgefunden werden, um ammoniumarme Chromsalze darzustellen. Andererseits mußten die Hydrate der Chromsalze einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden. Diese Untersuchungen sind zwar noch nicht abgeschlossen; die bisher gewonnenen Ergebnisse lassen aber keinen Zweifel bestehen, daß sich mit Hilfe der Chromverbindungen die vollkommene Übereinstimmung in der Konstitution von Metallammonium und Hydraten wird beweisen lassen. Wir haben<sup>1)</sup> z. B. folgende Verbindungen darstellen können, die eine fast lückenlose Übergangsreihe zwischen dem Chromhexamminchlorid und dem blauen Hexahydrat des Chromchlorids darstellen:



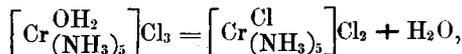
Es fehlt somit nur noch die Verbindung  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_5 \\ \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_3$ . Auf welche Weise sich diese darstellen lassen, ist vorderhand noch rätselhaft; nachdem aber die Gewinnung der anderen ammoniumarmen Chromiake möglich war, so ist zu hoffen, daß sich auch für das letzte Glied der Reihe eine Darstellungsmethode finden wird.

Alle in obiger Reihe aufgenommenen Verbindungen enthalten drei Chloratome in ionogener Bindung; infolgedessen fällt Silbernitrat, auch aus frisch bereiteten Lösungen der Salze, sofort sämtliches Chlor

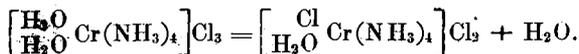
<sup>1)</sup> A. Werner, diese Berichte **39**, 2656 [1906].

als Chlorsilber aus. Die Funktion des Wassers in diesen Verbindungen entspricht vollkommen derjenigen des Wassers in den Aquosalzen der Kobaltammoniake, d. h. beim Austritt eines jeden Wassermoleküls büßt ein Chloratom seinen Ionencharakter ein.

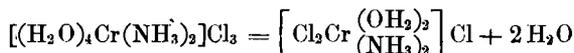
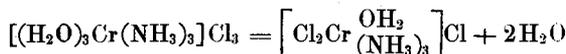
Aus dem Aquopentamminchromchlorid entsteht durch Austritt des Wassermoleküls Chloropentamminchromchlorid,



und aus dem Diaquotetramminchromchlorid, wenn ein Molekül Wasser entzogen wird, Chloroaquotetramminchromchlorid:



In recht charakteristischer Weise tritt das analoge Verhalten bei den drei letzten Verbindungen der Reihe zutage, die leicht zwei Wassermoleküle abgeben und dabei in Verbindungen übergehen, in denen nur noch ein Chloratom ionogenen Charakter hat:



Das blaue Hexahydrat des Chromchlorids verhält sich somit vollkommen gleich wie die wasserhaltigen Chromammoniake, und Gleiches konnte auch für das blaue Hexahydrat des Chrombromids nachgewiesen werden. In neuester Zeit ist es N. Bjerrum<sup>1)</sup> gelungen, auch das Chloropentaquochromchlorid zu isolieren. Hervorzuheben ist noch, daß alle diese Hydratformen auch in wäßriger Lösung durch ihre charakteristischen Eigenschaften nachgewiesen werden können. Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen glaube ich den Schluß ziehen zu dürfen, daß es eine Klasse von Hydraten gibt, die konstitutionell in der gleichen Weise aufgebaut sind, wie die Metallammoniake. Daß die zahlreichen Hydrate, welche auf ein Metallatom sechs Moleküle Wasser enthalten, in diese Klasse gehören, muß als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden.

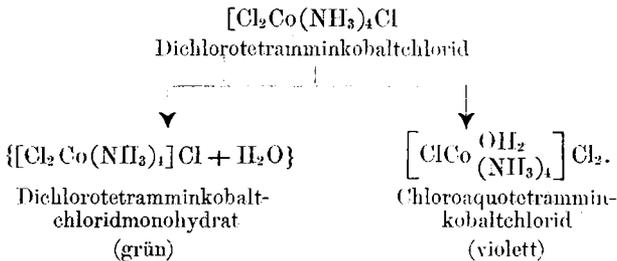
Nachdem wir im vorhergehenden die Analogien zwischen den Metallammoniak- und den Hydraten experimentell bewiesen haben, müssen wir nun zur Betrachtung von Erscheinungen übergehen, die sich bei den reinen Metallammoniak- nicht vorfinden und somit als den Hydraten eigentümlich zu bezeichnen sind. Durch diese nun zu

<sup>1)</sup> N. Bjerrum, diese Berichte **39**, 1597 [1906].

besprechenden Erscheinungen komplizieren sich die Konstitutionsverhältnisse der Hydrate ganz wesentlich.

Eine erste wichtige Erscheinung dieser Art ist die Fähigkeit des Wassers, sich am Aufbau von Hydraten beteiligen zu können, ohne die im obigen charakterisierte wichtige Funktion als Vermittler der ionogenen Eigenschaften von Säureradikalen zu übernehmen. Diese Fähigkeit läßt sich im besonderen dann scharf erkennen, wenn die gleiche Verbindung das Wasser in verschiedener Weise aufzunehmen vermag.

So addiert z. B. Dichlorotetramminkobaltchlorid,  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ , sehr leicht ein Molekül Wasser, ohne daß seine wesentlichen Eigenschaften geändert werden; es entsteht ein grünes Monohydrat mit nur einem ionogen gebundenen Chloratom. Unter etwas modifizierten Bedingungen nimmt Dichlorotetramminkobaltchlorid aber ein Molekül Wasser auf unter Übergang in Chloroaquotetramminkobaltchlorid, welches violette Farbe hat und zwei ionisierbare Chloratome besitzt. Schematisch können wir die Verhältnisse folgendermaßen darstellen:

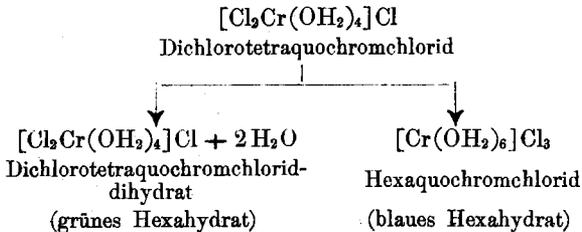


Es liegen also isomere Hydratformen vor. Da diese Isomerie auf einer verschiedenen Bindungsweise von Wasser beruhen muß, so habe ich dieselbe »Hydratisomerie« genannt. Einen sehr schönen Fall von Hydratisomerie zeigt das Chromchlorid<sup>1)</sup>. Dasselbe bildet zwei isomere Hexahydrate, ein blaues und ein grünes. Das blaue Hexahydrat enthält drei ionisierbare Chloratome und muß nach seinem ganzen Verhalten als Hexaquochromchlorid aufgefaßt werden. Durch Verlust zweier Wassermoleküle geht es, wie schon hervorgehoben wurde, in Dichlorotetraquochromchlorid,  $[\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}$ , über, welches nur noch ein ionisierbares Chloratom enthält. Krystallisiert man das Dichlorotetraquochlorid aus Wasser, so addiert es zwei Moleküle desselben und geht in das sogenannte grüne Hexahydrat über, welches sich in bezug auf das Verhalten des Halogens in keiner Weise von dem ursprünglichen Tetrahydrat, aus dem es entstanden ist, unterscheidet, denn es enthält ebenfalls nur ein durch Silbernitrat direkt

<sup>1)</sup> A. Werner und A. Gubser, diese Berichte **34**, 1579 [1901]

fällbares Chloratom. Man kann auch die beiden neu eiugetretenen Wassermoleküle wieder aus dem Molekül entfernen, ohne daß die Säurereste eine Funktionsänderung erfahren. Noch sei hervorgehoben, daß man das grüne Hexahydrat in das blaue umwandeln, also eine Verschiebung der die Isomerie bedingenden Wassermoleküle bewerkstelligen kann.

Die Beziehungen zwischen den drei Hydraten des Chromchlorids kann man in folgendes Schema zusammenfassen:



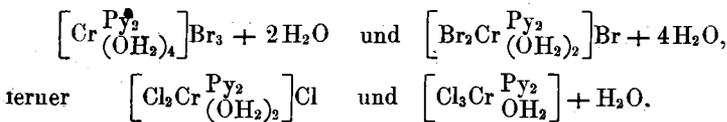
Das Chrombromid gibt ebenfalls zwei Hexahydrate<sup>1)</sup>, die im gleichen Isomerieverhältnis zueinander stehen, wie die Hexahydrate des Chlorids:



Ferner haben wir<sup>2)</sup> Hydratisomerie bei folgenden Verbindungen feststellen können:



und analoge Isomerieerscheinungen bei Pyridinchromverbindungen sind von P. Pfeiffer<sup>3)</sup> aufgefunden worden:



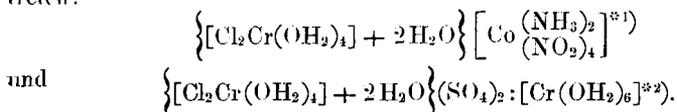
In allen diesen Fällen muß die Ursache der Isomerie darauf beruhen, daß sich die Wassermoleküle in verschiedenen Bindungsstellen befinden. Da nun über die Bindungsweise des Wassers in den Verbindungen, in denen es dieselbe Rolle spielt wie das Ammoniak in den Metallammoniakten, kein Zweifel bestehen kann, so bleibt zur vollständigen Klarlegung der Ursache der Hydratisomerie die Frage zu beantworten, in welcher Weise dasjenige Wasser gebunden ist, welches keinen bestimmenden Einfluß auf den Charakter der Säure-

<sup>1)</sup> A. Werner und A. Gubser, Ann. d. Chem. **322**, 337 [1902].

<sup>2)</sup> A. Werner und A. Grün, diese Berichte **37**, 4700 [1904].

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, diese Berichte **39**, 1879 [1906].

reste ausübt. Soweit die bis jetzt vorliegenden Versuche einen Schluß erlauben, kann man sagen, daß sich diese Wassermoleküle wahrscheinlich in Bindung mit den Säureradikalen befinden, aber nur in wenigen Fällen konnten Anhaltspunkte gewonnen werden, welchen speziellen Säureradikalen dieselben zugehören. Wahrscheinlich ist es zum Beispiel, daß die beiden überschüssigen Wassermoleküle im grünen Chromchloridhexahydrat mit den intraradikalen Chloratomen in Bindung stehen, weil sie nicht nur im Chlorid, sondern auch im Tetranitrodiamminkobaltiat und im Chromisulfatsalz in ganz gleicher Weise auftreten:



\*1) A. Werner und A. Gubser, diese Berichte **34**, 1601 [1901]. —

\*2) A. Werner und R. Huber, diese Berichte **39**, 329 [1906].

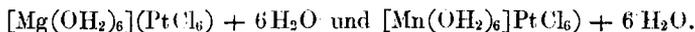
Doch müssen wir ohne weiteres zugeben, daß in bezug auf die Frage nach den Bindestellen dieser überschüssigen Wassermoleküle endgültige Schlüsse zurzeit nicht möglich sind. Experimentell kann nur der Nachweis erbracht werden, daß in solchen Hydraten verschiedenartig gebundene Wassermoleküle enthalten sein müssen.

Noch wesentlich unsicherer gestalten sich die Betrachtungen über die Bindung der überschüssigen Wassermoleküle durch Erscheinungen der folgenden Art.

Lassen wir Magnesium- oder Manganplatinchlorid bei höherer Temperatur aus wäßrigen Lösungen auskrystallisieren, so erhalten wir die Verbindungen:



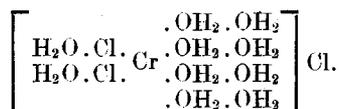
Erfolgt aber die Krystallisation bei niedrigerer Temperatur, so entstehen Salze, die statt sechs Wassermolekülen deren zwölf enthalten:



Solche Hydrate mit der doppelten Anzahl von Wassermolekülen treten auch sonst häufig und bei den verschiedensten Elementen auf; bei zweiwertigen Metallen hat man solche Hydrate z. B. beim Magnesium, Mangan, Calcium, Nickel, Kobalt und Zink beobachtet; bei dreiwertigen finden sie sich in den Alaunen von Aluminium, Chrom, Eisen, Kobalt, Titan, Vanadin, Mangan, Rhodium, Ruthenium und Iridium wieder. Da außer bei den Hydraten in keiner anderen Gruppe komplexer Verbindungen der betreffenden Elemente die Zwölfzahl in den Vordergrund tritt, sondern stets nur die Sechszahl, so ist

es wahrscheinlich, daß in diesen höheren Hydraten Doppelwassermoleküle dieselbe Rolle spielen wie Ammoniak in den Metallammoniak, respektive wie einfache Wassermoleküle in den gewöhnlichen Hydraten, eine Annahme, die in der starken Assoziation des Wassers eine Stütze finden kann. Aber auch hier lassen uns die experimentellen Hilfsmittel vorderhand im Stich, und nur soviel scheint aus den Tatsachen hervorzugehen, daß in diesen höheren Hydraten noch eine neue, dritte Art der Bindung von Wassermolekülen anzunehmen ist.

Ein Hydrat, in dem wahrscheinlich alle drei Bindungsarten des Wassers vorkommen, ist das grüne Dekahydrat des Chromchlorids, dessen Konstitution sich nach unseren Untersuchungen<sup>1)</sup> etwa durch folgende Formel wiedergeben läßt:



Was aber zuletzt angeführt wurde, möge nur als ein erster Versuch angesehen werden, auf experimentellem Wege auch in das Labyrinth der Konstitutionsmöglichkeiten höherer Hydrate einzudringen; denn es wird einer wesentlichen Verfeinerung unserer Untersuchungsmethoden bedürfen, bevor wir auf diesem Gebiete zu bindenden Schlüssen gelangen können.

Genau wie sich aus den Metallammoniak durch Austausch von Ammoniak gegen einfache Salzmoleküle Übergangsreihen bilden, welche die Metallammoniak mit den Komplexsalzen in Beziehung bringen, so entstehen aus den Hydraten durch Ersatz von Wasser mittels einfacher Salzmoleküle Übergangsreihen zwischen den Hydraten und den Komplexsalzen. In den Übergangsgliedern beteiligen sich gleichzeitig Wasser und einfache Salze an der Komplexbildung, so daß wasserhaltige Komplexsalze entstehen, wie z. B.  $\left[ \text{Cr} \frac{\text{OH}_2}{\text{Cl}_5} \right] \text{R}_2$  usw.

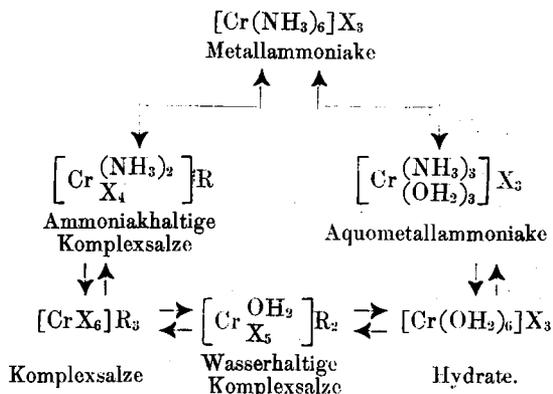
Eine sehr schöne Übergangsreihe zwischen Hydraten und Komplexsalzen bietet das dreiwertige Vanadin in folgenden Verbindungen<sup>2)</sup> dar:



<sup>1)</sup> A. Werner und A. Gubser, diese Berichte **39**, 1823 [1906].

<sup>2)</sup> Mit der eingehenden Untersuchung dieser Übergangsreihe ist Hr. Dr. Costachescu gegenwärtig im hiesigen Institut beschäftigt. (A. W.)

Schematisch können wir die bis jetzt betrachteten Beziehungen zwischen Metallammoniakten, Komplexsalzen und Hydraten folgendermaßen wiedergeben:



Eng verknüpft mit der Frage nach der Konstitution der Hydrate ist diejenige nach der Konstitution der meisten anderen Molekülverbindungen. Dies gilt im besonderen für die den Hydraten nahe stehenden Additionsprodukte von Alkoholen, Ketonen und allgemein von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen an Metallsalze, von denen in neuerer Zeit, hauptsächlich im Anschluß an die Arbeiten über Oxoniumsalze, eine große Anzahl dargestellt worden ist. Ich erinnere nur an die zahlreichen, von A. Rosenheim und seinen Schülern dargestellten Verbindungen dieser Art und an die von W. Dilthey<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern untersuchten, interessanten, komplexen  $\beta$ -Diketonderivate verschiedener Elemente. Ferner habe ich gemeinschaftlich mit D. Kalkmann<sup>2)</sup> bewiesen, daß den Hexaquo-chromsalzen entsprechende Hexaharnstoffchromsalze bestehen:  $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{X}_3$ , welche in ihren Eigenschaften den hydratisierten Chromsalzen außerordentlich nahe stehen. Durch Arbeiten von C. W. Blomstrand und seiner Schüler<sup>3)</sup> ist gezeigt worden, daß organische Sulfide und Selenide<sup>4)</sup> mit den Salzen des zweiwertigen Platins Verbindungen geben, die den Platinammoniakten entsprechen. N. Kurnakow<sup>5)</sup> konnte nachweisen, daß dies auch mit Thioharnstoff der

<sup>1)</sup> W. Dilthey, Ann. d. Chem. **344**, 300 [1906].

<sup>2)</sup> A. Werner und D. Kalkmann, Ann. d. Chem. **322**, 313 [1902].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 352 [1888]; ferner P. Klason, diese Berichte **28**, 1493 [1895].

<sup>4)</sup> Jak. Petréén, Om Platinaaethylselen föreningar, Lund 1898.

<sup>5)</sup> N. Kurnakow, Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 234 [1894]; **52**, 177 [1894].

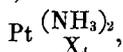
Fall ist, und V. Kohlschütter<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß die Kupfer-Thioharnstoffverbindungen analoge Eigenschaften haben. Aber auf dem weiten Gebiete dieser aus organischen und anorganischen Komponenten zusammengefühten Molekülkomplexe, die zwischen den rein anorganischen und den rein organischen Molekülverbindungen stehen und dadurch als Bindeglieder zwischen der anorganischen und organischen Chemie erscheinen, befinden wir uns erst in den Anfängen der Forschung.

Viele Vorfagen sind noch zu erledigen, bevor wir dazu gelangen können, die Prinzipien festzulegen, nach denen Valenz- und Koordinationsformeln zu kombinieren sind, um für die Atombeziehungen in den aus anorganischen und organischen Einzelmolekülen aufgebauten Komplexmolekülen zweckdienliche Formelbilder abzuleiten.

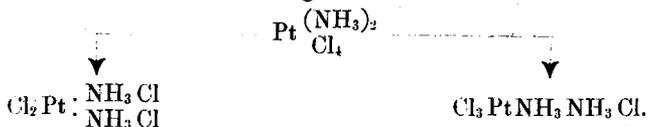
#### 4. Ueber den räumlichen Bau anorganischer komplexer Radikale.

Bis jetzt haben wir uns mit Fragen beschäftigt, die sich auf die Konstitution der anorganischen komplexen Radikale beziehen; es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß sich die anorganische Forschung auch mit der Konfiguration dieser Radikale befassen muß. Den Konfigurationsfragen wird man in der anorganischen Chemie in derselben Weise näher treten können, wie in der organischen Chemie, d. h. hauptsächlich durch Untersuchung von Isomerieerscheinungen, die durch strukturelle Formeln keine zweckentsprechende bildliche Darstellung finden. Die Untersuchung solcher Isomeriefälle ist deshalb ganz besonders gepflegt worden, und die gewonnenen Resultate zeigen, daß der eingeschlagene Weg zu wertvollen Einblicken in den räumlichen Bau der anorganischen Moleküle führt. Im folgenden mögen die wichtigsten Resultate kurz dargelegt werden.

Vom vierwertigen Platin hat P. T. Cleve<sup>2)</sup> schon im Jahre 1870 eine mit der sogenannten Diplatinamminreihe von Gerhardt isomere Verhindungsreihe beschrieben; beide Reihen entsprechen der Formel:



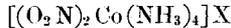
sie werden Platinammin- und Platinisemidiammin-Verbindungen genannt. Cleve suchte ihre Isomerie durch Strukturverschiedenheit zu erklären, und zwar im Sinne folgender Formeln der Chloride:



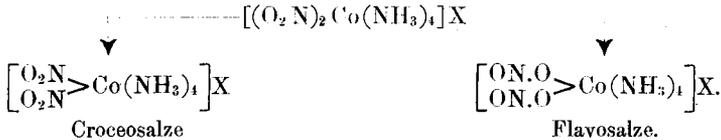
<sup>1)</sup> V. Kohlschütter, Ann. d. Chem. **210**, 232 [1906].

<sup>2)</sup> Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förhandl. S. 1877 [1870].

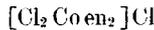
Durch Untersuchungen von W. Gibbs<sup>1)</sup> und S. M. Jørgensen<sup>2)</sup> sind beim Kobalt zwei Reihen von Dinitrotetraminkobaltsalzen:



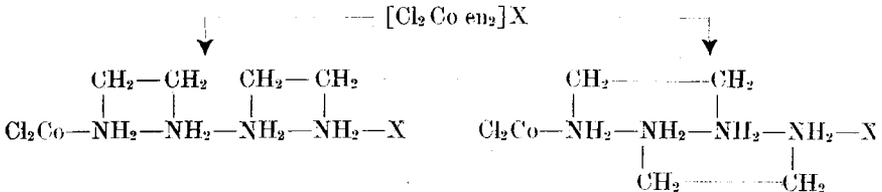
(Croceo- und Flavosalze) bekannt geworden, deren Isomerie S. M. Jørgensen durch folgende Strukturformeln zu deuten suchte:



Ferner hat Jørgensen<sup>3)</sup> zwei isomere Dichlorodiäthylendiamin-kobaltsalzreihen:

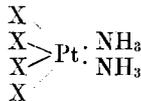


aufgefunden, für die er beistehende Strukturformeln aufstellte:

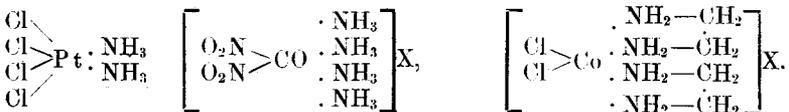


Violco- und Praseosalze.

Nachdem erkannt worden war, daß den Platinamin- und Platinsemidiamminsalzen die gleiche Konstitutionsformel:



zukommt, mußte es auffallen, daß alle diese Isomeriefälle bei Verbindungen mit komplexen Radikalen:  $Me \frac{A_4}{B_2}$  auftreten. Diese Übereinstimmung ergibt sich sofort beim Vergleich der Konstitutionsformeln:



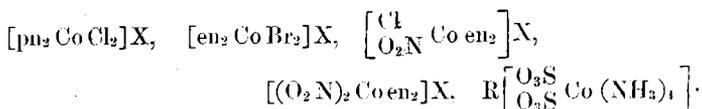
Diese Eigentümlichkeit hat sich durch unsere späteren Untersuchungen noch sehr verstärkt, indem eine ganze Anzahl anderer iso-

<sup>1)</sup> Proceed. Amer. Acad. **10**, 2 [1875].

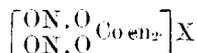
<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **5**, 161 [1893].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 17 [1889]; **41**, 448 [1890].

merer Reihen mit analog gebauten komplexen Radikalen aufgefunden werden konnte. So treten z. B. auch die Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze<sup>1)</sup> und die Dibromodiäthylendiaminkobaltsalze<sup>2)</sup> als grüne Praseo- und als violette Violeosalze auf; ferner bestehen zwei Reihen von Chloronitro-<sup>3)</sup> und zwei Reihen von Dinitro-Diäthylendiaminkobaltsalzen<sup>4)</sup>, und auch die Disulfitotetraminkobaltsalze<sup>5)</sup> sind in zwei isomeren Formen aufgefunden worden. Diese Verbindungsreihen entsprechen folgenden Formeln:



Die isomeren Dinitrodiäthylendiaminkobaltreihen zeigen in ihren Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung mit den entsprechenden Verbindungen der Ammoniakreihe. Ihre Isomerie muß somit dieselbe Ursache haben, wie diejenige der Ammoniak-Croceo- und -Flavosalze und kann deshalb nicht durch die spezielle Natur des Äthylendiamins bedingt werden. Sie kann aber auch nicht auf einer strukturellen Verschiedenheit der Nitrogruppen beruhen, weil die isomeren Dinitrodiäthylendiaminsalze aus den isomeren Dichlorodiäthylendiaminsalzen (Praseo- und Violeosalzen) entstehen. Deshalb erscheint es vollständig ausgeschlossen, die Verschiedenheit der isomeren Reihen durch die von S. M. Jörgensen vorgeschlagenen oder durch ähnliche Strukturformeln zu erklären. In letzter Zeit haben wir übrigens auch zwei Reihen von Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalzen<sup>6)</sup> darstellen können, die mit den Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalzen isomer sind. Sie entsprechen der Formel:



und gehen mit Leichtigkeit in die beständigeren Dinitrosalze über — die Salze der einen Reihe in Flavo-, diejenigen der anderen in Croceosalze.

1) A. Werner und A. Fröhlich (A. Fröhlich, Dissert., Zürich 1901).

2) A. Werner und L. Gerb (L. Gerb, Dissert., Zürich 1902).

3) A. Werner, diese Berichte **34**, 1733 [1901] und A. Werner und L. Gerb, diese Berichte **34**, 1739 [1901].

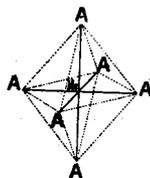
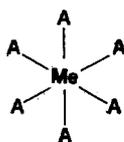
4) A. Werner und E. Humphrey, diese Berichte **34**, 1720 [1901].

5) K. A. Hofmann und S. Reinsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 389 [1898]; A. Werner und H. Grüger, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 412 [1898].

6) A. Werner, Zeitschr. für angew. Chem. **19**, 1645 [1906].

Das zuletzt Erwähnte zeigt, daß die experimentelle Untersuchung bei den Metallamoniaken auch recht subtile Strukturverschiedenheiten noch leicht zu erkennen gestattet.

Da nun trotz aller darauf gerichteter Versuche bei den oben zusammengestellten isomeren Verbindungsreihen keine Anhaltspunkte für Strukturverschiedenheit aufgefunden werden konnten und da keine der aufgestellten Strukturformeln den genetischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Verbindungsreihen Rechnung zu tragen vermag, so zwingt sich der Schluß auf, daß die Isomerie eine sterische ist, deren Ursache auf der räumlichen Anordnung der Gruppen in den komplexen anorganischen Radikalen beruht. Als mögliche Anordnungen von sechs mit einem zentralen Atom vereinigten Gruppen kommen hauptsächlich zwei in Betracht, nämlich die plane und die räumlich-symmetrische. Die erstere ist vergleichbar mit der Anordnung der Kohlenstoffatome im Benzolkern, die zweite entspricht der Stellung der sechs Gruppen in den Ecken eines regulären Oktaeders:



Bei planer Anordnung sind von Verbindungen mit Radikalen  $M \begin{smallmatrix} A_4 \\ B_2 \end{smallmatrix}$  drei Raumisomere zu erwarten, die den *o*-, *m*- und *p*-Isomeren der Benzolreihe entsprechen würden. Bei oktaedrischer Anordnung ergeben sich nur zwei Isomeriemöglichkeiten, die man als Kanten- und Diagonalstellung unterscheiden kann:



Trotz recht sorgfältiger Untersuchungen konnten nun bei keiner der zahlreichen Verbindungsreihen mit komplexen Radikalen  $Me \begin{smallmatrix} A_4 \\ B_2 \end{smallmatrix}$  drei strukturidentische Isomere aufgefunden werden, sondern, wenn Isomerie überhaupt beobachtet wurde, immer nur zwei. Aus diesem Grunde ist die oktaedrische Anordnung der Gruppen um das Metallatom als die wahrscheinlichere zu bezeichnen. Für diese Auffassung sprechen ferner auch Gründe, die sich aus dem Begriff der Koordinationszahl als einer Raunzahl ergeben; es erscheint jedoch vorsichtiger, die räumliche Vorstellung vorderhand allein auf den

experimentellen Nachweis der Existenz von zwei strukturidentischen isomeren Salzreihen zu stützen.

Nehmen wir die oktaedrische Anordnung der Gruppen als Grundlage an, so unterscheiden sich die Isomeren in ihrem Molekülbau hauptsächlich durch die verschiedene gegenseitige Stellung der beiden Gruppen B. Betrachten wir die Schnittebenen des Oktaeders, in denen die beiden Gruppen B liegen, so erhalten wir für dieselben folgende schematische Bilder:



d. h. wir können eine *cis*-Stellung (Kantenstellung) und eine *trans*-Stellung (Diagonalstellung) unterscheiden. Es besteht somit eine gewisse Analogie zwischen diesen Konfigurationsformeln und denjenigen von räumlichen Äthylen- und *cis-trans*-Isomeren, was sich auch in den Eigenschaften der Isomeren ausdrückt. Alle bisher berücksichtigten isomeren Verbindungsreihen enthalten zwei oder vier an das zentrale Metallatom gekettete Säurereste. Auf Grund der entwickelten Raumformeln sollten aber dieselben Isomerieerscheinungen auch bei solchen Verbindungen mit Radikalen:  $\text{M} \begin{array}{c} \text{A}_4 \\ \text{B}_2 \end{array}$ , auftreten, in denen sämtliche mit dem Metallatom in direkter Bindung stehenden Gruppen durch Nebenvalenzen gebunden sind. Die Auffindung solcher Isomeriefälle erschien darum besonders wichtig, weil dadurch die theoretischen Betrachtungen unabhängig von der speziellen Natur der vorhandenen Säurereste gestaltet werden konnten. Isomerie dieser Art ist nun tatsächlich bei zwei Verbindungsreihen festgestellt worden, nämlich bei den Diäthylen-diamindiamminkobaltisalzen<sup>1)</sup> und den Diaquodiäthyldiaminkobaltisalzen<sup>2)</sup>:



Die Verschiedenheit in den Eigenschaften der Salze der isomeren Reihen hat sich übrigens als viel größer herausgestellt, als erwartet wurde, so daß die isomeren Salze als chemische Individuen scharf charakterisiert sind.

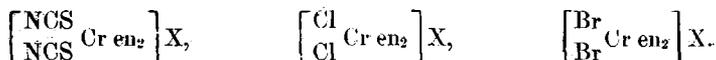
Noch sei hinzugefügt, daß auch zwei sterisch isomere Reihen von Hydroxyloaquadiaethyldiaminkobaltisalzen,  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{HO} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$ , und von Nitrodiäthyldiaminamminkobaltisalzen,  $\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$ <sup>3)</sup>, erhalten worden sind.

<sup>1)</sup> A. Werner, Festschrift für A. Lieben [1906].

<sup>2)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. **19**, 1645 [1906].

<sup>3)</sup> A. Werner, Unveröffentlichte Untersuchung.

Aus dem Besprochenen ergibt sich, daß räumliche Isomerie bis jetzt bei Hexammin-, Acidoaquotetrammin-, Diaquotetrammin-, Acido-pentammin-, und Diacidotetramminkobaltisalzen festgestellt worden ist. Da man nicht nur beim Kobalt, sondern auch bei einer ganzen Reihe anderer Elemente Verbindungen kennt, die komplexe Radikale:  $\left[ \text{Me} \cdot \text{A}_4 \right] \text{B}_3$  enthalten, so durfte man erwarten, auch bei den Verbindungen anderer Elemente dieselben Isomerieerscheinungen aufzufinden. Diese Voraussicht hat beim Chrom durch die Arbeiten von P. Pfeiffer<sup>1)</sup> eine erste Bestätigung gefunden. Gemeinschaftlich mit seinen Mitarbeitern hat er drei Verbindungsreihen dieses Elementes in stereoisomeren Formen darstellen können, nämlich Dirhodatodiäthylendiaminchromisalze, Dibromodiäthylendiaminchromisalze und Dichlorodiäthylendiaminchromisalze:

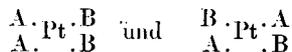


Recht interessant ist dabei, daß zwischen den stereoisomeren Dichloro- und Dibromo-Diäthylendiaminchromverbindungen sogar die gleichen Farbenunterschiede bestehen, wie zwischen den entsprechenden Kobaltsalzen; die einen sind grün (Praseosalze), die anderen violett (Violeosalze).

Durch das Mitgeteilte ist erwiesen, daß Raumisomerie sowohl bei Verbindungen vierwertiger (Platin), als bei solchen dreiwertiger Elemente (Kobalt, Chrom) auftritt. Es liegen aber ferner Anzeichen vor, daß auch Verbindungen zweiwertiger Elemente dieselbe Isomerie zeigen können.

So hat z. B. J. Sand<sup>2)</sup> beim Dirhodatotetrapyridinkobalt,  $[(\text{NCS})_2 \text{CoPy}_4]$ , das Auftreten von zwei isomeren Formen beobachtet, die wahrscheinlich sterisch zu erklären sind.

Ebenfalls in sterischem Sinne zu deuten sind die Isomerieerscheinungen, die in großer Zahl bei den Ammoniakverbindungen des zweiwertigen Platins<sup>3)</sup> auftreten, und deren Konfigurationsbeziehungen durch die schematischen Formeln:



wiedergegeben werden können.

Auf ihre Besprechung muß ich hier verzichten, da uns dieselbe zu weit führen würde; es sei nur darauf hingewiesen, daß diese

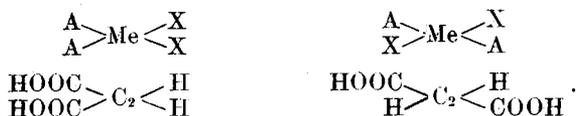
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, diese Berichte **37**, 4255 [1904].

<sup>2)</sup> J. Sand, diese Berichte **36**, 1436 [1903].

<sup>3)</sup> A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie 1904, S. 337.

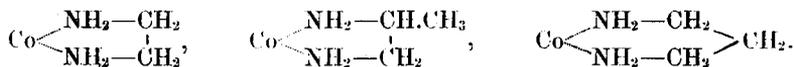
Isomerie in neuerer Zeit durch A. Rosenheim und W. Levy<sup>1)</sup> auch bei analogen phosphorhaltigen Platinverbindungen nachgewiesen wurde.

Dagegen möchte ich noch in kurzen Zügen darlegen, in welcher Weise sich Anhaltspunkte über die Konfigurationen der durch die Oktaedersymbole dargestellten Stereoisomeren gewinnen lassen. Wie schon hervorgehoben, zeigen die betreffenden Raumformeln in bezug auf die gegenseitige Stellung der maßgebenden Gruppen Analogie mit denjenigen räumlicher Äthylisomeren, also z. B. mit denjenigen von Malein- und Fumarsäure:



Nun beruht aber eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Konfiguration organischer Stereoisomeren bekanntlich auf der Fähigkeit der *cis*-Formen, ringgeschlossene Derivate zu bilden oder aus solchen zu entstehen, welche Eigenschaften den *trans*-Formen nicht zukommen. Es lag deshalb nahe, auch bei den anorganischen Stereoisomeren nach ähnlichen Unterschieden zu suchen, und die Untersuchungen haben gezeigt, daß solche tatsächlich vorhanden sind.

Zunächst hat sich feststellen lassen, daß bei den Metallammoniak- und analogen Verbindungen die Ringbildung in derselben Weise durch die Anzahl der Ringglieder beeinflusst wird, wie bei den rein organischen Verbindungen. So hat mir eine vergleichende Untersuchung gezeigt, daß zwar Äthylendiamin, Propylendiamin und Trimethyldiamin sehr leicht Kobaltammoniake geben, daß aber Tetramethyldiamin und Pentamethyldiamin dazu nicht befähigt sind. Die sterische Ursache wird sofort ersichtlich, wenn wir die schematischen Bilder der entstehenden Atomkombinationen zusammenstellen:



In diesen Fällen bilden sich Fünf- und Sechsringe, während von Tetramethyldiamin an Ringe mit noch mehr Gliedern entstehen müßten, zu deren Bildung bekanntlich auch bei den Kohlenstoffverbindungen keine Neigung vorhanden ist. Ähnliche Beobachtungen hat auch P. Pfeiffer<sup>2)</sup> gemacht, und neuerdings ist von L. Tschugaeff<sup>3)</sup> auf den charakteristischen Unterschied hingewiesen worden, den Di- und Trimethyldiamin im Vergleich zu höheren Polymethyldiaminen bei der Addition an Nickelsalze zeigen. In gleichem Sinne spricht

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **43**, 34 [1905].

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer und M. Haimann, diese Berichte **36**, 1065 [1903].

<sup>3)</sup> L. Tschugaeff, diese Berichte **39**, 3197 [1906].

auch die auffallende Beständigkeit der Dipyridyl- und *o*-Phenanthrolin-Metallverbindungen, die F. Blau<sup>1)</sup> untersucht hat, ferner die leichte Bildung der anorganischen Acetylacetone, von denen im besonderen die von W. Dilthey<sup>2)</sup> erforschten interessanten Silicium- und Borverbindungen hervorzuheben sind, und endlich die merkwürdigen, durch O. Piloty und W. Schlenk<sup>3)</sup> untersuchten Metall-Isobutyridine. Überall finden wir, daß der Ringschluß bei der Bildung von komplexen Metallverbindungen dieselben Eigentümlichkeiten zeigt, wie der Ringschluß durch Kohlenstoff und Stickstoff bei der Entstehung organischer Verbindungen. Daraus dürfen wir schließen, daß räumliche Verhältnisse beim Aufbau anorganischer Verbindungen eine ähnliche Rolle spielen wie bei denjenigen organischer Moleküle, und es ist deshalb als höchst wahrscheinlich zu betrachten, daß in Carbonato-, Oxalatoverbindungen usw.:



die beiden mit dem Metall direkt verbundenen Sauerstoffatome der Säurereste nicht in Diagonalstellung (*trans*) der oktaedrisch gedachten Komplexe eingreifen werden, sondern in Kanten- d. h. *cis*-Stellung. Dafür spricht auch, daß es trotz spezieller Versuche niemals möglich war, Carbonato- oder Oxalatosalze in stereoisomeren Reihen darzustellen. Wir können infolgedessen die Carbonato- und Oxalatosalze als *cis*-Verbindungen betrachten und sie zum Ausgangspunkt für die Konfigurationsbestimmungen wählen.

In der Kobaltreihe habe ich die Carbonatotetramminsalze dazu verwendet. Mit salpetriger Säure gehen sie in Flavosalze über, denen somit die Konfiguration mit *cis*-Stellung der beiden NO<sub>2</sub>-Gruppen zukommen muß, während in den isomeren Crocesalzen Diagonalstellung der NO<sub>2</sub>-Gruppen anzunehmen ist. Die Konfigurationsformeln der anderen raumisomeren Kobaltverbindungen wurden dadurch klargestellt, daß die zwischen diesen Isomeren und den Flavo- und Crocesalzen bestehenden genetischen Beziehungen festgestellt wurden. Diese experimentell nachgewiesenen Beziehungen ergeben folgendes Bild<sup>4)</sup>:

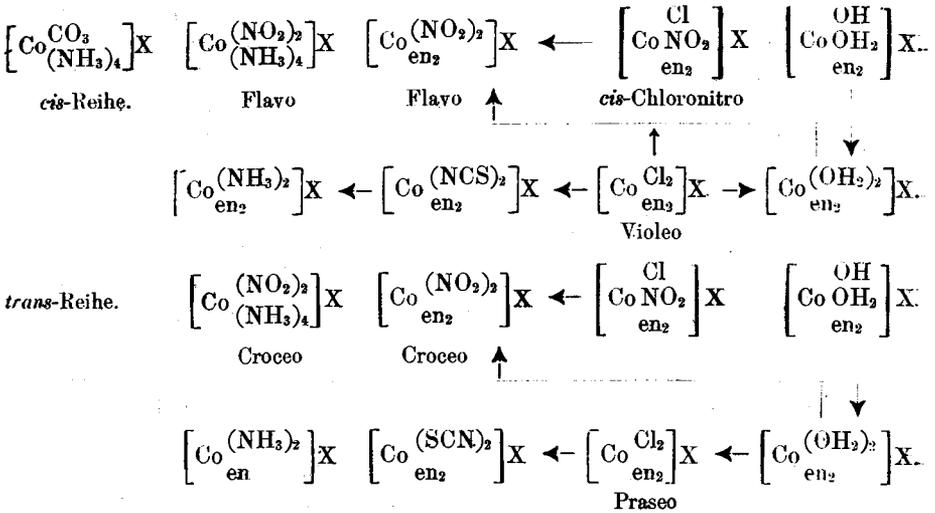
<sup>1)</sup> F. Blau, Monatsh. für Chem. **19**, 670 [1898].

<sup>2)</sup> W. Dilthey, Ann. d. Chem. **341**, 300 [1906].

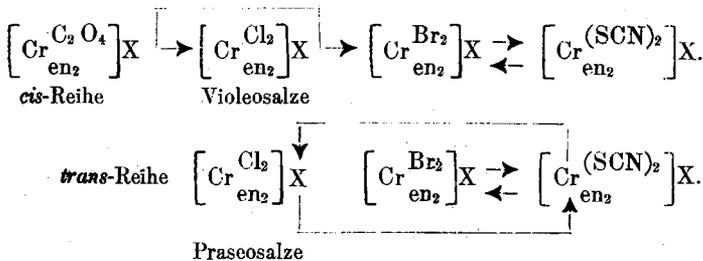
<sup>3)</sup> Wilh. Schlenk, Über Metall-Isobutyridine und ihre Salze, Inaug.-Dissert., München 1905.

<sup>4)</sup> In der Zwischenzeit ist mir eine wesentliche Vereinfachung der Konfigurationsbestimmungen durch Auffindung der Carbonatodiäthylendiaminsalze:

$\left[ \begin{array}{c} \text{Co} \\ \text{CO}_3 \\ \text{en}_2 \end{array} \right] X$ , geglückt. Diese Carbonatosalze gehen durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in 1,2-Dichlorodiäthylendianinkobaltsalze (violeo) über.



In der Chromreihe ist von P. Pfeiffer die Oxalatoreihe als Ausgangspunkt für die Konfigurationsbestimmung gewählt worden. Aus den Oxalatodiäthylendiaminchromsalzen konnten durch Salzsäure und Bromwasserstoffsäure die violetten 1.2-Dichloro- und 1.2-Dibromodiäthylendiaminsalze erhalten werden, die auch aus einer Dirhodanatoreihe darstellbar sind, während die grünen 1.6-Salze aus einer damit isomeren Dirhodanatoreihe gewonnen werden. Folgende Zusammenstellung gibt ein Bild der für die stereoisomeren Chromsalze geltenden genetischen Beziehungen:

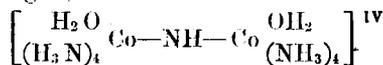


Das experimentelle Material für die Beurteilung der Konfigurationsformeln konnte in der Chromreihe noch dadurch ergänzt werden, daß die violetten Dichlorodiäthylendiaminsalze durch Oxalsäure wieder in Oxalatodiäthylendiaminverbindungen übergeführt werden können, während die grünen *trans*-Verbindungen diese Umwandlung nicht zeigen. Hervorzuheben ist ferner, daß die in der Kobalt- und in der Chromreihe unabhängig voneinander durchgeführten Konfigu-

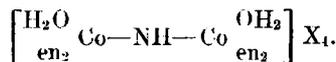
rationsbestimmungen zum übereinstimmenden Ergebnis geführt haben, daß die violetten Dichloroverbindungen und ihre Derivate der *cis*-Reihe, die grünen der *trans*-Reihe entsprechen. Diese Konfigurationszuweisungen besitzen somit schon einen gewissen Grad von Sicherheit, womit aber nicht gesagt werden soll, daß sie als abgeschlossen zu betrachten seien.

### 5. Über mehrkernige Metallammoniake.

Mehrkernige Metallammoniake unterscheiden sich von einfachen dadurch, daß ihre Moleküle mehrere miteinander verbundene Metallatome enthalten, die weder durch Ionisation, noch durch spontane Hydrolyse eine Trennung erfahren. Beim Kobalt haben wir bis jetzt etwa fünfundzwanzig verschiedene Reihen solcher mehrkernigen Ammoniakverbindungen dargestellt, und auch beim Chrom und beim Platin ist die Existenz verschiedener Reihen nachgewiesen worden. Nur in allgemeinen Zügen soll im folgenden ein Bild ihrer Konstitutionsverhältnisse entworfen werden. Die Metallatome der mehrkernigen Metallammoniake sind nicht direkt miteinander verbunden, sondern indirekt durch andere Elemente, in den meisten Fällen durch Stickstoff oder Sauerstoff. Der Stickstoff beteiligt sich gewöhnlich als Imidogruppe am Aufbau, so daß das einfachste Molekülskelett einer zwei Kobaltatome enthaltenden Verbindung dieser Gruppe das folgende ist:  $\text{Co—NH—Co}$ . Jedes Kobaltatom vermag dann noch, entsprechend seiner Koordinationszahl 6, fünf andere Gruppen an sich zu ketten. Eine der bestuntersuchten Verbindungsreihen dieser Art ist diejenige, in der jedes Kobaltatom mit einem Wasser- und vier Ammoniakmolekülen verbunden ist. Das komplexe Radikal dieser Reihe hat folgende Konstitution:



und ist vierwertig; die Salze der Reihe sind als Imido-di-aquotetramminkobaltisalze<sup>1)</sup> zu bezeichnen. Sie zeigen eine merkwürdige Beständigkeit, denn selbst durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure werden sie nur langsam in einfache Kobaltammoniake übergeführt. Bei gemäßigter Einwirkung von Äthylendiamin kann man sämtliche Ammoniake durch das organische Amin substituieren, und man gelangt zur Reihe der Imido-di-aquodiäthylendiaminkobaltisalze<sup>2)</sup>:

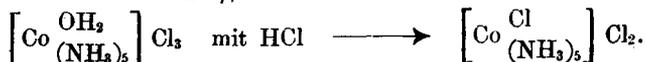


<sup>1)</sup> A. Werner und A. Baselli, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 150 [1898].

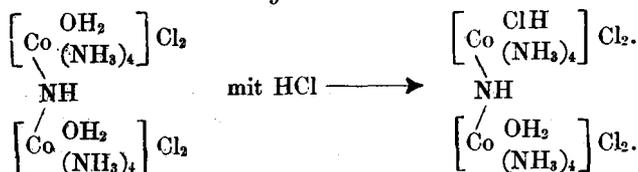
<sup>2)</sup> A. Werner, Unveröffentlichte Untersuchungen.

Je nachdem sich die Wassermoleküle in Kanten- oder Diagonalstellung zur Imidogruppe befinden, sind geometrisch-isomere Verbindungsreihen zu erwarten, deren Existenz nachgewiesen werden konnte. Die Imidogruppe hat einen eigentümlichen Einfluß auf das Verhalten der mehrkernigen Kobaltammoniake, der sich dadurch bemerkbar macht, daß beim Austritt eines Wassermoleküls aus dem komplexen Radikal nicht wie bei den einfachen Metallammoniakten ein Säureradikal an seine Stelle tritt, sondern ein ganzes Säuremolekül<sup>1)</sup>. Dieser Unterschied läßt sich in Formeln folgendermaßen wiedergeben:

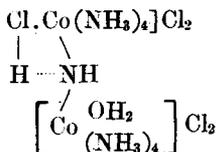
*Einfache Metallammoniake:*



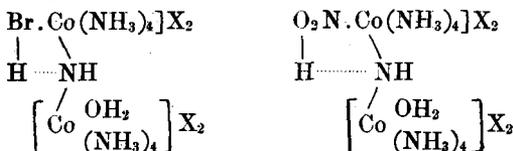
*Mehrkernige Metallammoniake:*



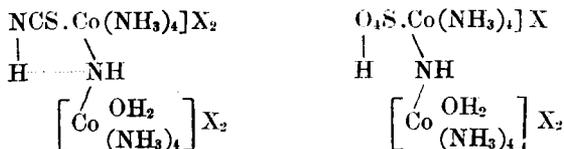
Diese Reaktion vollzieht sich aber nur einmal in dieser Weise; beim weiteren Austritt von Wasser verhalten sich die mehrkernigen Kobaltammoniake genau wie die einfachen. Es ist deshalb anzunehmen, daß die einmalige Substitution von Wasser durch Säure darauf zurückzuführen ist, daß die Säure mit der Imidgruppe ein intramolekulares Salz bildet im Sinne folgender Formel:



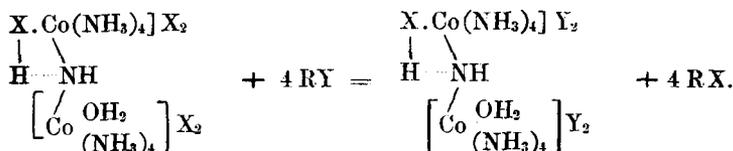
Diese Art der Salzbildung konnte für folgende Säuren nachgewiesen werden: Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, salpetrige Säure, Rhodanwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Den gebildeten Verbindungen sind folgende Formeln zuzuweisen:



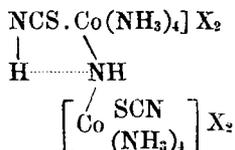
<sup>1)</sup> Vergl. A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 156 [1898].



Da die Säurereste der eingetretenen Säuren direkt an das Metall gebunden sind, so sind sie durch analytische Reaktionen nicht unmittelbar nachweisbar. Doppelte Umsetzungen erfolgen deshalb im Sinne folgender allgemeinen Gleichung:

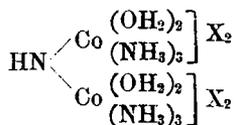


Von Verbindungsreihen, in denen auch das zweite Wassermolekül der Imido-octamminreihe ausgetreten ist, habe ich diejenige eingehender untersucht, in der das erste Wassermolekül durch Rhodanwasserstoffsäure, das zweite durch den Rhodanrest vertreten ist. Die Salze dieser Verbindungsreihe entsprechen folgender allgemeinen Formel:



Ähnliche Reaktionsverhältnisse wie die Imido-octammin-dikobaltsalze zeigen auch die Imido-hexammin-dikobaltsalze.

Neben der Grundreihe mit vier Wassermolekülen<sup>1)</sup>:

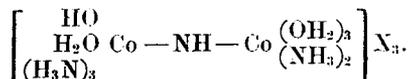


sind noch eine Anzahl wasserärmerer Verbindungsreihen dargestellt worden, in denen die verschiedensten Säuren und Säureradikale an die Stelle eines Teiles oder des sämtlichen Wassers getreten sind.

Eine recht merkwürdige mehrkernige Kobaltammoniakreihe ist synthetisch aus den einfachen Triammin-kobaltsalzen erhalten worden,

<sup>1)</sup> A. Werner und Fr. Steinitzer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 161 [1898].

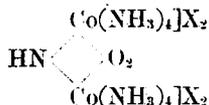
nämlich eine basische Imidopentanaminreihe<sup>1)</sup>, der wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



Zum Unterschied von den bis jetzt besprochenen Verbindungsreihen kann sie durch starke Mineralsäuren leicht gespalten werden, wobei quantitativ gewöhnliche Triamminsalze entstehen. Mit Essigsäure geht sie in eine Acetatoreihe über, und mit salpetriger Säure liefert sie eine Nitroreihe. Die Salze der Nitroreihe zeichnen sich durch eine außergewöhnliche Beständigkeit aus. Man kann sie stundenlang mit Halogenwasserstoffsäuren kochen, ohne daß Spaltung eintritt; wohl aber wird dabei noch ein Molekül Wasser durch ein Molekül Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ersetzt, unter Bildung sehr beständiger Nitrohydrochloro- und Nitrohydrobromo-Reihen.

Schon das Mitgeteilte läßt erkennen, wie mannigfaltige neue Erscheinungen bei den mehrkernigen Kobaltammoniakten auftreten. Die Chemie dieser Verbindungen kompliziert sich aber noch ganz bedeutend dadurch, daß nicht nur dreiwertiges, sondern auch vierwertiges Kobalt am Aufbau der mehrkernigen Moleküle teilnehmen kann. Die Feststellung der Konstitutionsverhältnisse dieser Verbindungen mit vierwertigem Kobalt war mit Schwierigkeiten verbunden und ist erst in neuerer Zeit, nach Auffindung einer einwandfreien einfachen Methode zur Bestimmung der Wertigkeit der einzelnen Kobaltatome, möglich gewesen. Dabei hat sich ergeben, daß sämtliche mehrkernigen Kobaltammoniakte mit vierwertigem Kobalt peroxydartig gebundenen Sauerstoff<sup>2)</sup> enthalten.

So entspricht z. B. die von den Imido-octamin-dikobaltsalzen derivierende Reihe folgender Konstitutionsformel:

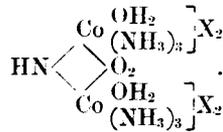


und ist deshalb als Peroxo-imido-di-tetramminkobaltreihe zu bezeichnen. Eine ganz ähnliche Peroxoreihe besteht bei den Imidohexamminsalzen. Sie wurde zuerst aus ammoniakalischen Kobaltchloridlösungen durch Luftoxydation gewonnen, nachträglich aber auch aus der entsprechenden Peroxoimidooctaminreihe durch einen eigentümlichen Abbau mit

<sup>1)</sup> A. Werner und E. Bindschedler (E. Bindschedler, Dissertation, Zürich 1901).

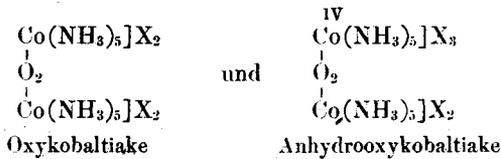
<sup>2)</sup> A. Werner, Unveröffentlichte Untersuchungen.

Hilfe von Ammoniumcarbonat dargestellt. Es kommt ihr folgende Konstitutionsformel zu:

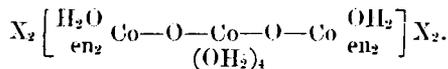


Neben diesen Peroxoreihen konnten noch solche dargestellt werden, in denen nur ein Kobaltatom vierwertig ist, und von allen Aquoperoxoreihen leiten sich durch teilweisen oder vollständigen Ersatz von Wasser durch Säuremoleküle und Säureradikale die verschiedensten Acidoreihen ab.

Dikobaltammoniake, in denen zwei Kobaltatome durch ein Sauerstoffmolekül verbunden sind, liegen in den Oxykobaltiaken und den Anhydrooxykobaltiaken vor:



deren Konstitution ich gemeinschaftlich mit A. Mylius<sup>1)</sup> klargelegt habe. Bis jetzt haben wir mehrkernige Kobaltammoniake mit zwei Kobaltatomen betrachtet. Der strukturelle Aufbau solcher mehrkernigen Verbindungen kann jedoch noch viel weiter gehen. So habe ich z. B. in Gemeinschaft mit G. Jantzs<sup>2)</sup> die Konstitution einer äthylendiaminhaltigen Verbindungsreihe aufklären können, in der ein zweiwertiges und zwei dreiwertige Kobaltatome durch zwei Sauerstoffatome im Sinne folgender Konstitutionsformel miteinander verbunden sind:

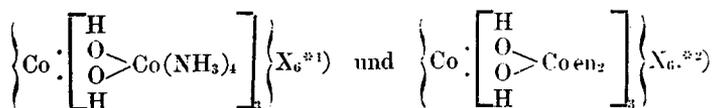


Selbst die räumliche Stellung von Sauerstoff und Wasser in den endständigen komplexen Radikalen dieser Verbindungsreihe konnte festgestellt werden; sie befinden sich in *cis*-Stellung.

<sup>1)</sup> A. Werner und A. Mylius, Zeitschr. für anorg. Chem. 16, 245 [1898].

<sup>2)</sup> G. Jantzs, Dissertation, Zürich 1906.

Konstitutionell vollständig erkannt sind ferner zwei sich entsprechende Verbindungsreihen mit vier Kobaltatomen, die strukturell folgendermaßen zu schreiben sind:



\*1) A. Werner und E. Berl (E. Berl, Dissertation, Zürich 1901). —

\*2) A. Werner und G. Jantzsch (G. Jantzsch, Dissertation, Zürich 1906).

Aber es gibt noch viel komplizierter gebaute mehrkernige Kobaltammoniakate, so z. B. eine gemeinschaftlich mit K. Rückert<sup>1)</sup> untersuchte Verbindungsreihe mit vier Kobaltatomen, und andere Reihen, die wir gelegentlich beobachtet, aber noch nicht eingehender erforscht haben.

Fügen wir noch hinzu, daß wir<sup>2)</sup> beim vierwertigen Platin eine Verbindungsreihe aufgefunden haben, in der zwei Platinatome durch zwei Imidogruppen verbunden sind, so ist der Schluß gewiß erlaubt, daß uns die Konstitution der mehrkernigen Metallammoniakate den Schlüssel zu einer anorganischen Strukturlehre liefert, die in ihren Anfängen jedenfalls der organischen an Mannigfaltigkeit nicht nachsteht.

Damit, meine Herren, möchte ich diesen Überblick über Konstitutions- und Konfigurations-Forschungen auf anorganischem Gebiete abschließen. Möge es mir gelungen sein, Sie durch meine Ausführungen zu überzeugen, daß struktur- und raumchemische Fragen auf großen Gebieten der anorganischen Chemie schon jetzt eine wichtige Rolle spielen, und erlauben Sie mir der Überzeugung Ausdruck zu geben, daß dieselben in absehbarer Zeit auch auf denjenigen anorganischen Gebieten Bedeutung erlangen werden, auf denen sie bis jetzt nur wenig berücksichtigt worden sind!

Ich schließe, indem ich Ihnen für Ihre freundliche Aufmerksamkeit meinen besten Dank ausspreche.

Zürich, November 1906.

<sup>1)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorg. Chem. **21**, 96 [1899].

<sup>2)</sup> A. Werner, Unveröffentlichte Untersuchung.