

und auch nachgewiesenen Diskontinuitäten bei zahlreichen chemischen und durch diese hervorgerufenen optischen Veränderungen weisen wohl darauf hin, daß auch die Bildung farbiger Elektrolyte aus farblosen Nicht-Elektrolyten, die nach den vorangehenden Arbeiten ebenfalls sprungweise, d. i. diskontinuierlich verläuft, von denselben Veränderungen herrührt. Wie bekanntlich sehr große optische Veränderungen bei anorganischen Schwermetallsalzen dadurch hervorgerufen werden, daß die Valenz bzw. die Ladung der als Zentralatome in komplexen Kationen fungierenden Schwermetallatome sich ändert, so werden auch die optischen Veränderungen bei organischen Verbindungen als Folge von chemischen Veränderungen und namentlich bei wechselseitigen Übergängen zwischen Nicht-Elektrolyten (Pseudo-säuren, Pseudosalzen und Pseudobasen) und Elektrolyten (echten Säuren, echten Salzen und echten Basen) in letzter Instanz durch Aufnahme, Abgabe oder Wanderung von Elektronen hervorgerufen werden.

292. A. Hantzsch: Über die Koordinationszahl des Kohlenstoffs.

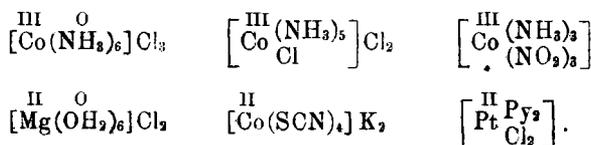
(Eingegangen am 15. August 1921.)

Die Bildung von Carboniumsalzen und *aci*-Phenylmethansalzen aus Mono- und Triphenylmethan-Derivaten zeigt zunächst, daß dem Kohlenstoffatom, nach Verlust seiner anscheinend konstanten oder doch geradzahligen Valenz durch den Nachweis seiner Dreiwertigkeit, auch die letzte ihm noch verbliebene Sonderstellung, daß seine »organischen« Verbindungen ausschließlich elektrisch neutral oder homöopolar seien, nicht mehr ausnahmslos zugesprochen werden darf. Auch der Kohlenstoff kann als Zentralatom komplexer Ionen fungieren. Dies nötigt zur Erweiterung unserer bisherigen Ansichten über die Kohlenstoffverbindungen im Sinne der Koordinationslehre, aber auch zu einer veränderten Auffassung und Definition ihres grundlegenden Begriffs, der Koordinationszahl.

Alfred Werner hat bei Entwicklung seiner bahnbrechenden Theorie der anorganischen Verbindungen bekanntlich die Eigenart der organischen Verbindungen als elektrisch neutraler, nicht ionisierbarer Stoffe durch die Annahme erklärt, daß der Kohlenstoff deshalb im Unterschiede zu den meisten übrigen Elementen niemals komplexe Verbindungen von der Art der anorganischen komplexen Verbindungen erzeuge, weil die Valenzzahl des Kohlenstoffs identisch sei mit seiner Koordinationszahl und das Kohlenstoffatom überhaupt keine Neben-

valenzen betätige, durch die es zum Zentralatom von komplexen Verbindungen werden könne. Auch nach Weinland und Kossel »besitzt die (maximale) Koordinationszahl des Kohlenstoffs denselben Wert wie die Hauptvalenzzahl, nämlich 4«. Aber in scheinbarem Gegensatz hierzu erteilt W. Biltz, dessen mehrfach zitierten Entwicklungen¹⁾ im übrigen durchaus zuzustimmen ist, dem Kohlenstoff in den Metallverbindungen des Triphenylmethyls $[C(C_6H_5)_3]Me$ die Valenzzahl 3.

Die hierdurch zutage tretenden scheinbaren Widersprüche sind darauf zurückzuführen, daß Valenzzahl und Koordinationszahl bei keinem Element identifiziert werden dürfen, weil sich hieraus unhaltbare Konsequenzen ergeben, wie am Beispiele des Schwefels gezeigt werde. Dessen durch die Existenz des Hexafluorids SF_6 festgelegte maximale Valenzzahl wäre danach allerdings auch in dieser Verbindung zugleich seine Koordinationszahl, also = 6; allein schon in den Verbindungen SO_2Cl_2 und SO_3 , in denen die Valenzzahl konstant = 6 bleibt, würde die Koordinationszahl auf 4 bzw. 3 sinken, also ohne jeden Grund variabel sein und damit jeden Wert verlieren. Noch wichtiger ist aber, daß mit dieser Identifizierung die geradezu entgegengesetzten Definitionen von Valenzzahl und Koordinationszahl unvereinbar sind. Denn die Valenzzahl eines Elements ist gleich der Summe der Hauptvalenzen der an dieses Element direkt gebundenen Atome, aber von der Zahl dieser Atome unabhängig. Umgekehrt ist die Koordinationszahl eines Elements gleich der Summe der an dieses »Zentralatom« durch Haupt- oder Nebenvalenzen direkt gebundenen Atome, aber unabhängig sowohl von der Valenz des Zentralatoms als auch von den Valenzen der an letzteres direkt gebundenen Atome. Die Differenz zwischen der Hauptvalenz des Zentralatoms und der Summe der Hauptvalenzen der an das Zentralatom koordinativ gebundenen Atome oder Atomkomplexe äußert sich bekanntlich dadurch, daß sie gleich ist der Valenz des aus beiden Komponenten erzeugten Komplexes, wobei die Valenz des letzteren also, wenn die Differenz gleich Null wird, ebenfalls gleich Null wird und die Nebenvalenzen in allen Fällen nicht gezählt, also gleichfalls als Null angesehen werden, — was durch folgende bekannte Beispiele in Erinnerung gebracht werde:

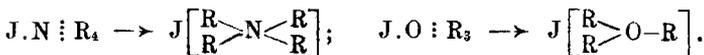


¹⁾ Z. Äng. 33, Nr. 102, Aufsatzteil S. 313 [1921].

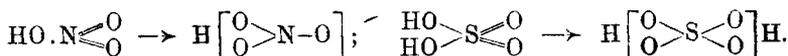
Zwei derartig prinzipiell verschiedene Funktionen eines Atoms dürfen also unter keinen Umständen identifiziert werden. Daher ist der Begriff der Koordinationszahl auf die unipolaren Verbindungen, deren Konstitution mit Hilfe der Valenzzahl durch Strukturformeln ausgedrückt werden kann, überhaupt nicht anzuwenden, also nur für diejenigen Verbindungen beizubehalten, deren Konstitution mit Hilfe der »Hauptvalenzen« durch Strukturformeln (bezw. Stereoformeln) nicht dargestellt werden kann. Von diesen letzteren Verbindungen sind aber, was bisher noch nicht ausgeführt worden ist, zwei verschiedene Gruppen auch durch ihre entgegengesetzten Beziehungen zwischen Valenzzahl und Koordinationszahl zu unterscheiden:

1. Anlagerungsverbindungen, in denen ein mit Hauptvalenzen an andere Atome gebundenes Atom mittelst Nebervalenzen andere Moleküle oder Atomgruppen addiert und damit zum Zentralatom eines Komplexes wird. Diese äußerst zahlreichen Anlagerungsprodukte haben bekanntlich die Grundlage von A. Werners Koordinationslehre gebildet. Für sie gilt deshalb auch der bisher für selbstverständlich erachtete und daher verallgemeinerte Satz, daß die Koordinationszahl derartiger Zentralatome größer ist als deren Valenzzahl — natürlich unter der Voraussetzung, daß nach dem primären Additionsvorgang nicht noch sekundär andere chemische Veränderungen stattfinden.

2. Umlagerungsverbindungen, deren Bedeutung erst in letzter Zeit durch die Untersuchungen über Pseudosäuren, Pseudobasen und Pseudosalze und deren Umlagerung in echte Säuren, echte Basen und echte Salze in vollem Umfange erkannt worden und für die vorliegende Frage besonders zu betonen ist. Bei diesen Isomerisationen werden unipolare Stoffe, also Nicht-Elektrolyte, zu heteropolaren Elektrolyten, indem ein mehrwertiges Atom als Zentralatom eines komplexen Anions oder Kations fungiert. Hierbei bleibt zwar die Valenz dieser Atome konstant, aber die Koordinationszahl derselben muß natürlich stets kleiner sein als deren Valenzzahl. Denn wenn z. B. Pseudo-Haloidsalze der Ammonium- oder Oxonium-Reihe in echte Haloidsalze übergehen, so wird ein in den ursprünglichen Pseudosalzen direkt an Sauerstoff oder Stickstoff gebundenes Halogen in die zweite Sphäre der indirekten oder ionogenen Bindung hinausgeschoben, so daß das betreffende Sauerstoff- oder Stickstoffatom im Komplex mit einem Atom weniger als in den Pseudosalzen direkt gebunden bleibt:



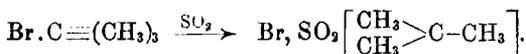
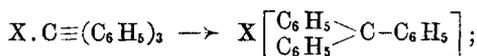
Dasselbe gilt für die Isomerisation von Pseudosäuren zu echten Säuren, wie durch folgende Beispiele ohne nähere Erläuterung veranschaulicht wird:



So besitzt der fünfwertige Stickstoff, der in der Pseudosalpetersäure valenzchemisch normal fungiert, in der echten Salpetersäure die Koordinationszahl 3 und der sechswertige Schwefel in der echten Schwefelsäure die Koordinationszahl 4, obgleich er natürlich valenzchemisch sechswertig bleibt.

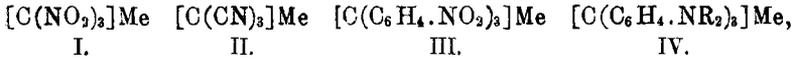
So ist die Koordinationszahl aller Elemente, die als Zentralatome der Kationen von Oniumsalsen fungieren können, also die von O, S, P, As und Sb, in den echten Salzen, $[\text{OR}_3]\text{X}$, $[\text{SR}_3]\text{X}$, $[\text{NR}_4]\text{X}$, $[\text{PR}_4]\text{X}$ usw., um eine Einheit kleiner als deren aus den zugehörigen Pseudosalzen X.OR_3 , X.NR_4 , X.PR_4 usw. abgeleitete Valenzzahl.

Wir kommen damit zur Frage nach der Koordinationszahl des Kohlenstoffs. Da nach der vorangehenden Arbeit die echten Triphenylmethylhaloide als Pseudosalze sich unter gewissen Bedingungen zu den echten Triphenylcarboniumhaloiden isomerisieren, so gilt für das Zentralatom dieser Carboniumsalze ganz dasselbe, wie für das der eben behandelten Oxoniumsalze: das in den Pseudosalzen valenzchemisch normale vierwertige Kohlenstoffatom besitzt in den Carboniumsalzen die Koordinationszahl = 3:



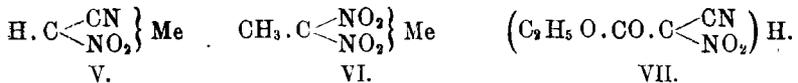
Der Kohlenstoff behält diese Koordinationszahl auch in allen anderen Elektrolyten bei, in denen er als Zentralatom von Kationen oder Anionen auftritt, also zunächst in den zu den Carboniumsalzen gehörenden gelben, übersauren Salzen aus Anilin-Farbstoffen, z. B. $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2.\text{SO}_3\text{H})_2]\text{SO}_3\text{H}$ und sodann in den roten Anionen der Alkalisalze aus Mono-, Di- und Triphenylmethan $[\text{H}_2\text{CC}_6\text{H}_5]\text{Na}$, $[\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Na}$, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Na}$. Aber auch für andere längst bekannte Salze gilt dasselbe, wenn man deren bisherige »konjugiert-chinoide« Formeln in einfachere symmetrische Komplexformeln umformt, und dabei allerdings die nur durch die ersteren Formeln darstellbare Tatsache nicht berücksichtigt, daß für deren typische Lichtabsorption die Anwesenheit von zwei chromophoren Gruppen innerhalb des Komplexes genügt. Danach tritt also der Kohlenstoff auch mit der Koordinationszahl 3 auf in den Salzen aus Trinitromethan (I.)

und in den diesen Nitroformsalzen¹⁾ analogen Cyanoformsalzen (II.), ferner in den Salzen aus *aci*-Trinitro-triphenylmethan (III.) und in weiterem Sinne sogar in den den letzteren formell nahestehenden (konjugiert chinoiden) Salzen aus Triamino-triphenylmethan (IV.) und damit überhaupt in den Anilin-Farbstoffen:

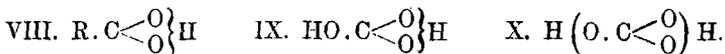


obgleich man letztere natürlich auch als Ammoniumsalze und vielleicht am besten als gemischte »Carbammoniumsalze« auffassen könnte.

Aber auch in Salzen, in denen ein Wasserstoffatom, ein Alkyl oder andere solche Atome oder Atomgruppen, die sich nicht an der Bindung des in zweiter Sphäre befindlichen Metallions beteiligen, mit dem Zentral-Kohlenstoff verbunden sind, ist dessen Koordinationszahl = 3, z. B. bei den Salzen aus Nitro-acetonitril (V.) oder aus Dinitro-äthan (VI.). Und dasselbe gilt für saure Verbindungen wie sogen. Nitro-cyan-essigester, dessen immer noch übliche Strukturformel $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{CN})$ bestimmt in die Komplexformel (VII.) umzuwandeln ist, weil dieser Stoff nach später zu veröffentlichenden Versuchen sogar im nicht ionisierten Zustande eine äußerst starke echte Säure mit ionogen gebundenem Wasserstoff ist:



Mit derselben Koordinationszahl tritt der Kohlenstoff auch auf in den echten Carbonsäuren (VIII.) und schließlich auch in der echten Kohlensäure auf, gleichviel ob man sie als einbasische Säure (IX.) oder als zweibasische Säure (X.) formuliert:



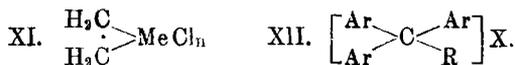
Übrigens ist die Richtigkeit dieser Komplexformeln für die Carbonate und damit die Unrichtigkeit der immer noch üblichen Strukturformel $\text{O: C} \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right\rangle$ bekanntlich auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch die von Bragg ermittelte Lagerung der Atome im Kalkspat bewiesen worden; denn danach sind die drei Sauerstoffatome

¹⁾ Eigenartig berührt es, daß diese Salze noch neuerdings als Kohlenstoffsalze, $\text{Me.C}(\text{NO}_2)_3$, formuliert werden, und sogar unter Zitierung meiner Arbeiten, in denen diese Auffassung als unrichtig erwiesen worden ist (B. 52, 400 [1919]).

des Carbonat-Ions CO_3 symmetrisch um das Kohlenstoffatom verteilt, also nicht im Sinne der obigen Strukturformel funktionell verschieden.

In all diesen sehr verschiedenen Salzen fungiert also der Kohlenstoff als Zentralatom von Anionen und von Kationen mit der Koordinationszahl 3, gleich dem Sauerstoff¹⁾.

Es bleibt aber noch die Frage zu diskutieren, ob die Koordinationszahl 3 zugleich auch die maximale und damit konstante Koordinationszahl des Kohlenstoffs ist, oder ob der Kohlenstoff durch koordinative Anlagerung nicht kohlenstoffhaltiger Moleküle mit Hilfe von Nebenvalenzen auch mit einer höheren Koordinationszahl auftreten kann. Bedenkt man, daß das Silicium zwar in den einfachsten normalen Silicaten $(\text{SiO}_3)_n\text{Me}_2$, gleich dem Kohlenstoff die Koordinationszahl 3 besitzt, diese, letztere aber in den Fluorsilicaten $(\text{SiF}_6)_n\text{Me}_2$ verdoppelt, so wäre dasselbe auch für den Kohlenstoff denkbar. Allein CF_4 besitzt nach den Literaturangaben nicht die Fähigkeit, mit Metallfluoriden Fluorcarbonate $(\text{CF}_6)_n\text{Me}_2$ zu bilden; und ebenso wenig gelang es, aus Nitrokohlenstoff durch Addition von Nitriten analoge Komplexsalze $[\text{C}(\text{NO}_2)_6]_n\text{K}_2$ zu erhalten. Auch die Existenz von Additionsprodukten zwischen Metallchloriden und Äthylen, für die Weinland²⁾ die Formel $\text{Cl}_n\text{Me} \dots \text{CH}_2:\text{CH}_2$ aufgestellt hat und in denen der Kohlenstoff die Koordinationszahl 5, richtiger aber nach P. Pfeiffer³⁾ die Koordinationszahl 4 besitzen soll, kann nicht als beweiskräftig für diese auffallende Anomalie angesehen werden, weil die genannten Additionsprodukte vielleicht doch der Strukturformel XI entsprechen könnten.



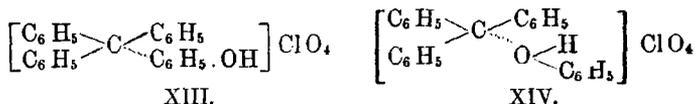
Ernstlicher zu erwägen ist es aber, ob nicht gewisse lockere Additionsprodukte der Triphenylcarboniumsalze, z. B. das Hydrat des Perchlorats, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{ClO}_4, \text{H}_2\text{O}$, das sogenannte Dimol-Sulfat, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{SO}_4\text{H}, \text{SO}_4\text{H}_2$ und ähnliche Additionsprodukte von Salpetersäure an andere Triarylcarboniumnitrate und von Halogenwasserstoffsäuren an Triarylcarboniumhaloide als Einlagerungsprodukte der Addenden R gemäß der Formel XII. aufzufassen und damit auf Kationen mit einem Kohlenstoffatom von der Koordinationszahl 4 zu beziehen sind. Hierfür spricht nämlich die bereits in der ersten Arbeit

¹⁾ Unrichtig wäre es aber natürlich nach den eingangs gegebenen Entwicklungen, dem Methan-Kohlenstoff des freien Triphenylmethyls, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, auch die Koordinationszahl 3 zuzuschreiben. Denn da letzteres ein unipolares Molekül und kein Elektrolyt ist, fällt hier der Begriff der Koordinationszahl hinweg; der Kohlenstoff besitzt im Triphenylmethyl also die Valenzzahl 3.

²⁾ Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen (1919), S. 303.

³⁾ Z. El. Ch. 26, 123 [1920].

angeführte Tatsache, daß diese farblosen Addenden die Lichtabsorption des Triphenylcarbonium-Kations im sichtbaren Spektralgebiet merklich beeinflussen, und zwar um so stärker, je stärker der betreffende Addend im Ultraviolett absorbiert. So bleibt zwar die Farbe von Triphenylcarboniumsalz-Lösungen in derartig verschiedenen Medien stets in konzentriertem Zustande braun, und in verdünntem Zustande gelb — und dementsprechend das Absorptionsmaximum des die Farbe bestimmenden typischen Carboniumbandes stets fast unverändert bei $\lambda = 2350$ — aber der Farbton dieser Salzlösungen wird dunkler und deren Absorptionsband breiter in der Reihenfolge der Lösungsmittel SO_4H_2 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, von welchen erstere ganz durchlässig ist, Essigsäure-anhydrid mäßig stark und Phenol am stärksten im Ultraviolett absorbiert. Feste Additionsprodukte mit Phenolen konnten zwar nicht isoliert werden; daß aber das Perchlorat mit 1 Mol. Phenol eine sehr lockere Verbindung bildet, wird dadurch angedeutet, daß ein solches Gemisch eine halb feste schwarzbraune Masse bildet, also wohl ein Additionsprodukt enthält, dem eine der beiden Formeln XIII. oder XIV. zuerteilt werden könnte.



Wie gering aber die zwischen den beiden Komponenten bestehende Affinität, also die Beständigkeit dieser Additionsprodukte ist, geht daraus hervor, daß sich 1 Mol. Perchlorat in reichlich 2 Mol. des flüssigen *m*-Kresols nach ca. $\frac{1}{2}$ Minute unter Erniedrigung der Temperatur von 21.7° auf 19.3° gelöst hatte — wonach also die Bildungswärme des Additionsprodukts geringer ist, als die (negative) Lösungswärme des Salzes. Triphenylcarboniumsalze verhalten sich also gegen derartige Lösungsmittel ähnlich wie Jod gegen Alkohol und Äther; hier wie dort sind durch optische Veränderung lockere Additionsprodukte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe nachzuweisen, obgleich nicht zu isolieren. Und da nach meinen optischen Untersuchungen farblose Lösungsmittel die Lichtabsorption eines Komplexes nur dann wesentlich verändern, wenn sie durch Nebenvalenz-Bindung in den Komplex eintreten, ihn also chemisch verändern, so dürfte der Kohlenstoff in den Kationen der Carboniumsalze seine Koordinationszahl 3 durch gewisse Addenden, besonders in allen diese Salze ohne Zersetzung lösenden Medien auf 4 erhöhen. Alsdann würde also die Koordinationszahl des Kohlenstoffs in den Lösungen dieser Elektrolyten gleich groß sein, wie seine Valenzzahl in den normalen, nicht ionisierbaren »organischen« Verbindungen.