

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Koordinationszahlen der Elemente

Von P. Pfeiffer

(Eingegangen am 9. März 1943)

Im folgenden sollen an Hand des vorliegenden experimentellen Materials einige Gesetzmäßigkeiten erörtert werden, denen die Koordinationszahlen der Elemente gehorchen. Die Besprechung solcher Gesetzmäßigkeiten scheint mir um so lohnender zu sein, als gerade in den letzten Jahren zahlreiche, wichtige Arbeiten auf dem Gebiete der Koordinationschemie erschienen sind. Vor allem sind durch den weiteren Ausbau der Krystallstrukturchemie unsere Kenntnisse über die Koordinationszahlen der Elemente wesentlich erweitert worden, auch konnten einige Irrtümer auf diesem Gebiete berichtigt werden. So stellt sich mehr und mehr heraus, daß in vielen Komplexverbindungen mit anscheinend 3- oder 4-zähligen Zentralatomen in Wirklichkeit Sechszähligkeit herrscht, so daß manche Schwierigkeiten der klassischen Koordinationslehre nunmehr wegfallen. Es möge hier nur an das Magnesiumkaliumfluorid erinnert werden, für das die klassische Koordinationslehre die Konstitutionsformel $[\text{MgF}_3]\text{K}$ mit 3-zähligem Magnesiumatom aufgestellt hat. Heute wissen wir, daß in den Krystallen dieses Fluorosalzes 6-zähliges Magnesium vorhanden ist, indem jedes Magnesiumatom in Octaederecken von je 6 Fluoratomen umgeben ist.

Naturgemäß kann unsere Übersicht der Komplexverbindungen und der einfacheren Krystallstrukturen, die wir zur Ableitung von Gesetzmäßigkeiten brauchen, keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen. Die wichtigsten Typen sind aber jedenfalls verzeichnet. Ferner sei bemerkt, daß bei der Betrachtung der Koordinationszahlen der einzelnen Elemente keine

Rücksicht auf die Art der Bindung der Liganden an die Zentralatome genommen worden ist; in vielen Fällen können wir ja doch nur Mutmaßungen darüber äußern, ob Ionenbindung oder homöopolare Bindung, oder etwa ein Übergangszustand vorliegt; auch scheint die Art der Bindung wenig Einfluß auf die Größe der Koordinationszahl zu haben.

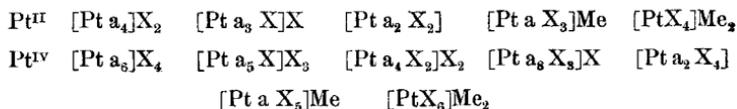
In einem ersten Kapitel wird „die Abhängigkeit der Koordinationszahlen von der Wertigkeit der Elemente“, in einem zweiten „die konstante und wechselnde Koordinationszahl der Elemente“ besprochen. Ein dritter Abschnitt behandelt die „Verteilung der Koordinationszahlen auf die einzelnen Elemente“. Den Abschluß bildet das Kapitel „Koordinationszahlen und sterischer Aufbau“.

Der Leser findet außer in den einzelnen Literaturangaben die nötigen Unterlagen für unsere Erörterungen vor allem in den Werken:

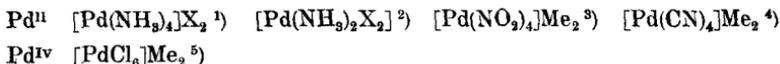
1. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, II. Aufl. 1927 (abgekürzt: Pfeiffer, Molekülverbindungen).
2. P. Pfeiffer, Stereochemie der Komplexverbindungen in Freudenbergs Stereochemie 1933 (abgekürzt: Pfeiffer, Stereochemie).
3. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, V. Aufl. (1923), neu bearbeitet von P. Pfeiffer (abgekürzt: Werner-Pfeiffer).
4. H. Remy, Lehrb. d. anorgan. Chemie in 2 Bänden, I. Bd., 1931; II. Bd., 1942 (abgekürzt: Remy).
5. Zeitschrift für Kristallographie; Strukturberichte für die Zeit von 1913—1938 (abgekürzt: Strukturberichte).

I. Abhängigkeit der Koordinationszahlen von der Wertigkeit der Elemente

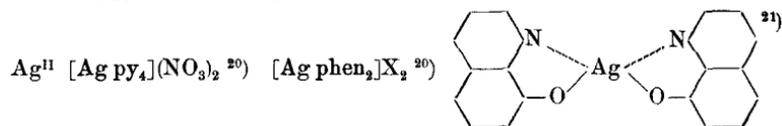
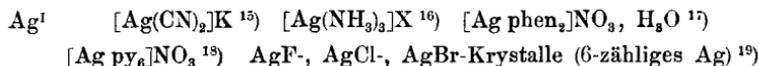
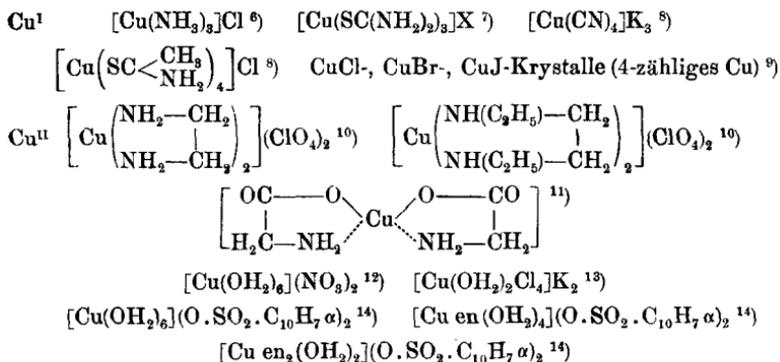
In einigen besonderen Fällen hängt die Koordinationszahl der Elemente ausgesprochen von der Wertigkeit derselben ab. Hierfür bietet Platin ein besonders charakteristisches Beispiel. Dieses Metall ist im zweiwertigen Zustand fast stets 4-zählig, im vierwertigen Zustand aber 6-zählig:



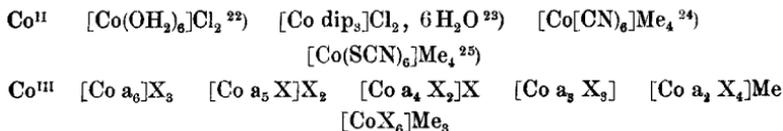
Ein ähnliches Verhalten zeigt Palladium:



Auch beim Kupfer und Silber ist die Zähligkeit vom Wertigkeitszustand abhängig. Das einwertige Kupfer hat meist die Koordinationszahlen 3 und 4, das zweiwertige Kupfer aber die Koordinationszahlen 4 und 6; das einwertige Silber ist 2—6-zählig; das zweiwertige Silber aber nur 4-zählig:



Im allgemeinen aber ist die Koordinationszahl eines Elementes unabhängig von seiner Wertigkeit. So ist Kobalt — um mit diesem besonders gut untersuchten Element zu beginnen — sowohl im zwei- wie im dreiwertigen Zustand fast stets 6-zählig:



Auch Chrom hat im zwei- und dreiwertigen, Eisen im zwei- und dreiwertigen, Iridium im drei- und vierwertigen Zustand die Hauptkoordinationszahl 6:

Cr ^{II}	[Cr(OH ₂) ₆]Cl ₂ ²⁶⁾	[Cr(NH ₃) ₆]Cl ₂ ²⁷⁾	[Cr dip ₃]J ₂ , 4 H ₂ O ²⁸⁾
Cr ^{III}	[Cr a ₆]X ₃	[Cr a ₅ X]X ₂	[Cr a ₄ X ₂]X
	[Cr a ₃ X ₃]	[Cr a ₂ X ₄]Me	[Cr X ₆]Me ₃
Fe ^{II}	[Fe(OH ₂) ₆]X ₂ ²⁹⁾	[Fe dip ₃]X ₂ ³⁰⁾	[Fe en ₃]X ₂ ³¹⁾ [Fe(CN) ₆]Me ₄ ³²⁾
Fe ^{III}	[Fe(OH ₂) ₆]X ₃ ³³⁾	[Fe(CN) ₆]Me ₃ ³⁴⁾	[Fe(C ₂ O ₄) ₃]Me ₃ ³⁵⁾
Ir ^{III}	[Ir(NH ₃) ₆]X ₃ ³⁶⁾	[Ir en ₃]X ₃ ³⁷⁾	[IrCl ₆]Me ₃ ³⁸⁾ [Ir(C ₂ O ₄) ₃]Me ₃ ³⁹⁾
Ir ^{IV}	[Ir py ₂ Cl ₄] ⁴⁰⁾	[Ir py ₂ Br ₄] ⁴¹⁾	[IrCl ₆](NH ₄) ₂ ⁴²⁾

Ob Vanadin zwei-, drei- oder fünfwertig ist, ob Niob zwei-, vier- oder fünfwertig ist, fast stets ist die wichtigste Koordinationszahl 6:

V ^{II}	[V(NH ₃) ₆]X ₂ ⁴³⁾	[V(CN) ₆]Me ₄ ⁴⁴⁾	VO-Krystalle (6-zähliges V) ⁴⁵⁾
V ^{III}	[V(OH ₂) ₆]Cl ₃ ⁴⁶⁾	[V(NH ₃) ₆]Cl ₃ ⁴⁷⁾	[V(CN) ₆]Me ₃ ⁴⁸⁾ [V(C ₂ O ₄) ₃]Me ₃ ⁴⁹⁾
			VN-Krystalle (6-zähliges V) ⁵⁰⁾
V ^V	[VOF ₅]Me ₂ ⁵¹⁾	[VO ₂ F ₄]Me ₃ ⁵²⁾	
Nb ^{II}			NbO-Krystalle (6-zähliges Nb) ⁵³⁾
Nb ^{IV}	[NbF ₄ (OH) ₂]Me ₂ ⁵⁴⁾		NbO ₂ -Krystalle (6-zähliges Nb) ⁵⁵⁾
Nb ^V		[NbF ₆]Tl ⁵⁶⁾	[NbOCl ₅]Me ₂ ⁵⁷⁾

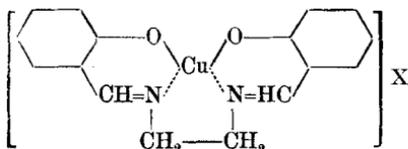
Bei den Metalloiden liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Das einwertige Chlor ist 4-zählig im Strontiumchloridgitter⁵⁸⁾, das siebenwertige Chlor 4-zählig in den Perchloraten; in beiden Fällen sind die Gruppen Cl₄ tetraedrisch gebaut. Schwefel ist sowohl in den Krystallen von ZnS⁵⁹⁾, CdS, HgS, wie auch in den Sulfaten [SO₄]Me₂, in den Aminosulfonaten⁶⁰⁾ [NH₂.SO₃]Me usw. 4-zählig; auch hier sind die 4 Liganden stets tetraedrisch um das Zentrum gelagert. Übereinstimmende Zähligkeit und Konfiguration finden wir auch bei den Sulfiten [SO₃]Me₂⁶¹⁾ mit vierwertigen und den Sulfoniumsalzen [SR₃]X⁶²⁾ mit zweiwertigem Schwefel.

Arsen und Phosphor sind sowohl in den Arsenaten [AsO₄]Me₃ und den Phosphaten [PO₄]Me₃, wie auch in den Arsoniumsalzen [AsR₄]X⁶³⁾ und den Phosphoniumsalzen [PR₄]X⁶⁴⁾ 4-zählig, obgleich Arsen und Phosphor in den ersteren Salzen fünf-, in den letzteren aber dreiwertig sind.

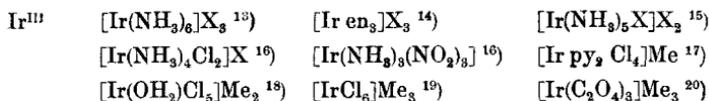
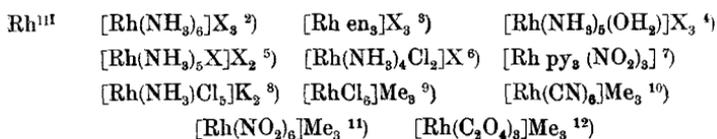
II. Konstante und wechselnde Koordinationszahlen der Elemente

Ebenso wie es Elemente mit konstanter und wechselnder Wertigkeit gibt, so haben wir auch Elemente, die bei gleichbleibender Wertigkeit eine konstante, und solche, die bei gleichbleibender Wertigkeit eine wechselnde Koordinationszahl besitzen.

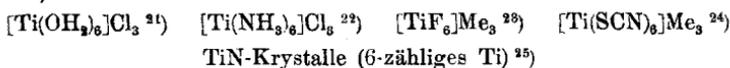
Zu den Elementen mit nahezu konstanter Koordinationszahl gehört vor allem das dreiwertige Kobalt (Zähligkeit = 6), welches daher in der Koordinationslehre eine ähnliche Rolle wie der Kohlenstoff in der Valenzlehre spielt, wobei es besonders bemerkenswert ist, daß die beiden Elemente in der Mitte ihrer Perioden stehen. Nur ganz selten tritt beim dreiwertigen Kobalt die Koordinationszahl 4 auf; ein charakteristisches Beispiel hierfür bildet das innere Komplexsalz¹⁾:



Auch die beiden Elemente der Kobaltfamilie Rhodium und Iridium haben im dreiwertigen Zustand in ihren Komplexverbindungen fast stets die Koordinationszahl 6:



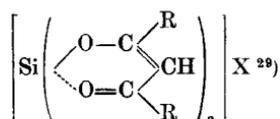
Das gleiche gilt für das dreiwertige Chrom, das dreiwertige Titan, das dreiwertige Vanadin und das vierwertige Platin; das zweiwertige Platin ist mit ganz wenigen Ausnahmen 4-zählig (Beispiele für Co, Cr, V und Pt vgl. weiter oben):



4-zählig ist in seinen meisten Verbindungen, vor allem im Quarz und den geradezu zahllosen Silicatmineralien, das Silicium; bei ihm fallen also, wie beim Kohlenstoff, Koordinationszahl und maximale Wertigkeit fast stets zusammen. Während aber Kohlenstoff fast nie eine höhere Koordinationszahl als 4 zeigt (in den Krystallen der Carbide TaC^{26}), ZrC^{26} usw. ist allerdings jedes C-Atom von 6, im Be_2C^{27} sogar von 8 Metallatomen umgeben), tritt Silicium in den Fluorosalzen



und in den Siliconiumsalzen

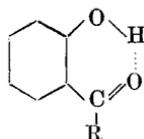


auch 6-zählig auf.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist auch der Wasserstoff konstant zählig*); seine Koordinationszahl ist = 2, wie z. B. aus den Konstitutionsformeln der anomalen Ammoniumsalze:



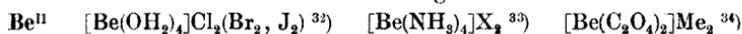
und der inneren Komplexsalze des Typus³¹⁾:



hervorgeht.

Bei den meisten übrigen Elementen aber kann von einer auch nur annähernden Konstanz der Koordinationszahl keine Rede sein. Sie ändert sich mit der Natur der Liganden und auch mit der Natur der ionogenen Reste. So besitzen die Elemente der Berylliumfamilie Be, Mg, Zn, Cd und Hg in der Hauptsache die Koordinationszahlen 4 und 6:

4-zählig



6-zählig

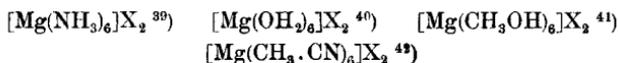


*) Eine Zusammenfassung unserer heutigen Kenntnisse über die Komplexverbindungen des Wasserstoffs vgl. H. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 97 (1943).

4-zählig

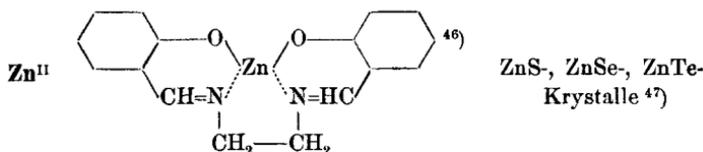
Mg^{II} 4-zählig in den Chlorophyllen ³⁶⁾, im Magnesium-phtalocyanin ³⁷⁾ und in den Mg₂Si-, Mg₂Sn- und Mg₂Pb-Krystallen ³⁸⁾.

6-zählig



MgO. ⁴³⁾, MgS. ⁴³⁾, MgSe. ⁴³⁾, MgF₂. ⁴⁴⁾, MgCO₃-Krystalle ⁴⁵⁾

4-zählig



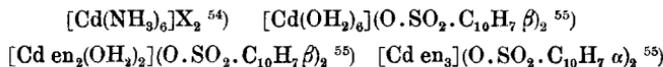
6-zählig

[Zn(OH₂)₆]X₂ ⁴⁸⁾ [Zn en₃]X₂ ⁴⁹⁾ ZnF₂. ⁵⁰⁾, ZnCO₃-Krystalle ⁵¹⁾

4-zählig

Cd^{II} CdS-, CdSe-, CdTe-Krystalle ⁵²⁾ Cadmium-phtalocyanin ⁵³⁾

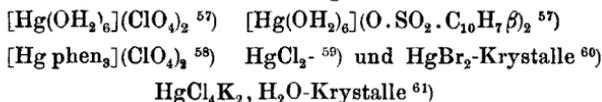
6-zählig



4-zählig

Hg^{II} HgS- (schwarz), HgSe-, HgTe-Krystalle ⁵⁶⁾

6-zählig



Die Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba haben die Koordinationszahlen 6 und 8:

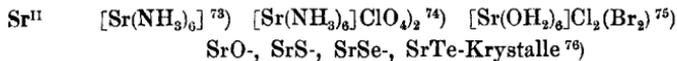
6-zählig

Ca^{II} [Ca(NH₃)₆] ⁶²⁾ [CaNH₃]₆(ClO₄)₂ ⁶³⁾ [Ca(OH₂)₆]Cl₂ ⁶⁴⁾
 [Ca(OC(NH₂)₂)₆]J₂ ⁶⁵⁾
 CaO. ⁶⁶⁾, CaS. ⁶⁶⁾, CaSe. ⁶⁶⁾, CaTe. ⁶⁶⁾, CaC₂. ⁶⁷⁾, CaCO₃-Krystalle ⁶⁸⁾

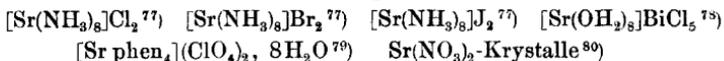
8-zählig

[Ca(NH₃)₈]Cl₂ ⁶⁹⁾ [Ca(NH₃)₈]Br₂ ⁶⁹⁾ [Ca(NH₃)₈]J₂ ⁶⁹⁾
 [Ca phen₄](ClO₄)₂, 3H₂O ⁷⁰⁾, CaF₂. ⁷¹⁾, Ca(NO₃)₂. ⁷²⁾ Krystalle

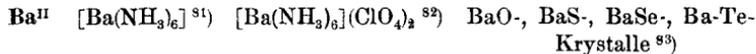
6-zählig



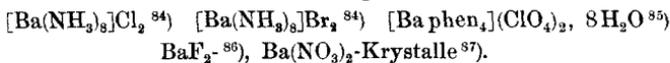
8-zählig



6-zählig



8-zählig

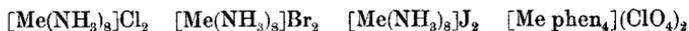


Diese Beispiele für die wechselnde Koordinationszahl zahlreicher Elemente mögen genügen.

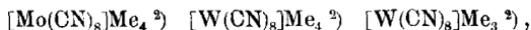
III. Verteilung der Koordinationszahlen auf die einzelnen Elemente

Die höchste Koordinationszahl, die bisher mit Sicherheit bei Molekül- und Komplexverbindungen nachgewiesen worden ist, beträgt 8*); sie kommt häufiger vor, als man früher annahm.

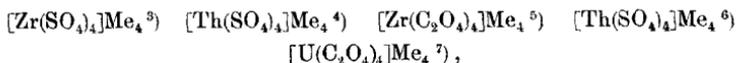
So sind z. B. die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium, denen sich noch das Blei zugesellt, in den Ammoniak- und Aminverbindungen ihrer Halogenide bzw. Perchlorate 8-zählig¹⁾:



Die gleiche Zähligkeit besitzen Molybdän und Wolfram in den Doppelcyaniden:



Zirkonium, Thorium und Uran in den Sulfato- und Oxalatosalzen:



Zinn und Blei in den Fluoro- und Rhodanatosalzen:



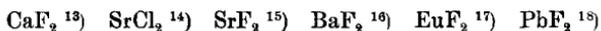
*) In Krystallen existieren auch höhere Koordinationszahlen; so haben wir in den Metallen Ca, Al, Ni, Cu, Au usw. die Koordinationszahl 12, im Calciumborid CaB₆ für Calcium sogar die Koordinationszahl 24.

Auch kennen wir zahlreiche Krystallarten, die Baugruppen (AB_3) enthalten. Erwähnt seien die Halogenide des Cäsiums¹⁰⁾ und Thalliums¹⁰⁾



in deren Krystallen jedes Metallatom von 8 Halogenatomen und jedes Halogenatom von 8 Metallatomen umgeben ist.

In den Krystallen der Oxyde CeO_2 ¹¹⁾ und PrO_2 ¹²⁾ treten Cer und Praseodym, in den Krystallen der Halogenide und Nitrate



die Erdalkalimetalle, Europium und Blei, in den Legierungen

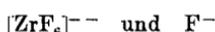


Silicium, Zinn und Blei, und schließlich in den Krystallen der Chalkogenide



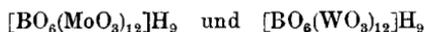
Schwefel und Selen 8-zählig auf usw.

7-Zähligkeit ist bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. So hat sich herausgestellt, daß im Krystallgefüge des Fluorosalzes $\text{ZrF}_7(\text{NH}_4)_3$ ²⁷⁾ die Ionen



vorhanden sind, die 7-Zähligkeit des Zirkons in dieser Verbindung also nur eine scheinbare ist.*)

Am weitesten verbreitet ist die Koordinationszahl 6. Wir finden sie bei fast sämtlichen Elementen. Auch dann, wenn die maximale Koordinationszahl eines Elementes 8 ist (vgl. oben), tritt als niedrigere Koordinationszahl stets die Zahl 6 auf. Nur Bor, Kohlenstoff und Stickstoff sind fast nie 6-zählig. Vielleicht muß man aber in den Komplexsäuren²⁸⁾:



für Bor die Koordinationszahl 6 annehmen; Kohlenstoff ist 6-zählig in den Krystallen des Tantalcarbids TaC ²⁹⁾ und

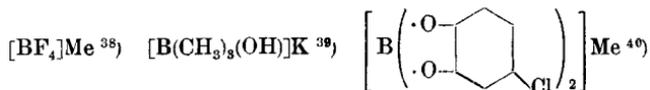
*) Vgl. hierzu aber J. L. Hoard u. M. B. Williams (C. 1941, I, 3480; C. 1943, I, 708), nach denen die Radikale $[\text{ZrF}_7]$, $[\text{NbOF}_6]$, $[\text{NbF}_7]$ und $[\text{TaF}_7]$ existieren sollen; dagegen soll $\text{SiF}_7(\text{NH}_4)_3 = [\text{SiF}_6](\text{NH}_4)_3 + \text{NH}_4\text{F}$ zu schreiben sein.

des Zirkoncarbids ZrC^{30} , Stickstoff 6-zählig in den Kristallen der Nitride ScN^{31} , ZrN^{32} , VN^{33} usw.

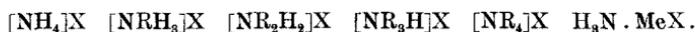
Über die Koordinationszahl 5 wissen wir nichts Bestimmtes.

Recht häufig tritt die Koordinationszahl 4 auf. Sie ist direkt charakteristisch für die Elemente Bor, Kohlenstoff und Stickstoff:

Bor

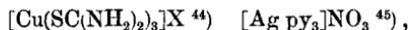
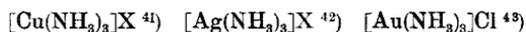


Stickstoff

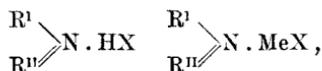


Auch Beryllium und Silicium gehorchen in der überwiegenden Mehrzahl ihrer Verbindungen der Koordinationszahl 4; alle diese Elemente gehören den kleinen Perioden an und gruppieren sich um den Kohlenstoff. Um so bemerkenswerter ist es, daß auch das zweiwertige Palladium und das zweiwertige Platin fast stets 4-zählig auftreten und daß die 4-Zähligkeit auch beim Nickel und Kupfer eine große Rolle spielt (vgl. weiter oben).

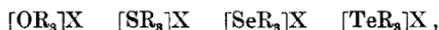
Die Koordinationszahl 3 haben Kupfer, Silber und Gold in den Komplexsalzen:



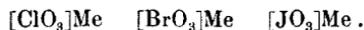
Stickstoff in den Nitraten $[NO_3]Me$ und in den Säure- und Salzverbindungen der Imine:



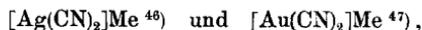
Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur in den Oniumsalzen ($R = \text{Wasserstoff oder Alkyl}$):



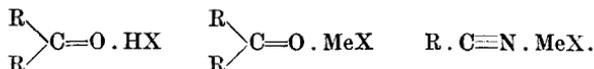
Sauerstoff auch in den Metallsalzhhydraten und verwandten Verbindungen, Schwefel auch in den Sulfiten $[SO_3]Me_2$, schließlich die Halogene in den Oxosalzen:



Daß auch 2-Zähligkeit auftreten kann, zeigen u. a. die Komplexverbindungen des Wasserstoffs (vgl. weiter oben), dann die Cyanosalze:



die Oxosalze $[\text{ClO}_2]\text{Me}$, die Jodoniumsalze $[\text{JR}_2]\text{X}$ und die Molekülverbindungen:



IV. Koordinationszahlen und sterischer Aufbau

Für den sterischen Aufbau der Komplexverbindungen und einfacher Krystalstrukturen kommen, wie wir sehen werden, nur einige wenige Bauprinzipien in Betracht.

Koordinationszahl 8*)

Über die Konfiguration der Komplexverbindungen mit 8-zähligen Zentralatomen wissen wir bisher recht wenig. Gut untersucht ist nur das Cyanosalz¹⁾:



In ihm sind die 8 Cyanreste nicht — wie man zunächst glauben könnte — symmetrisch in Würfecken um das Molybdänatom gelagert; vielmehr liegen die Cyanreste in den Ecken eines Dodekaeders mit 8 Spitzen und dreieckigen Seiten. Eine ähnliche Konfiguration treffen wir auch beim Zirkon ZrSiO_4 an, in welchem jedes Zirkonatom von je 8 Sauerstoffatomen umgeben ist.

Sonst aber haben wir in den Krystallen mit den Atomgruppen (Za_8) fast stets würfelförmige Konfiguration. So sind in den Krystallen der Metalle²⁾:



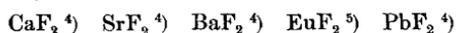
die einzelnen Metallatome in Würfecken von je 8 Metallatomen gleicher Art, in den Krystallen der Halogenide³⁾:



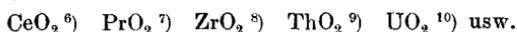
die Metallatome in Würfecken von je 8 Halogenatomen und die Halogenatome in Würfecken von je 8 Metallatomen umgeben.

*) Höhere Koordinationszahlen sind mit Sicherheit nur bei Krystalstrukturen nachgewiesen worden; auf sie soll hier nicht eingegangen werden.

In den Krystallen der Halogenide:

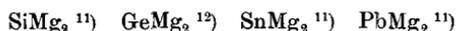


und der Oxyde:



sind die Metallatome ebenfalls symmetrisch von 8 Liganden umlagert.

Den gleichen Bautypus finden wir auch in den Krystallen der folgenden Verbindungen:



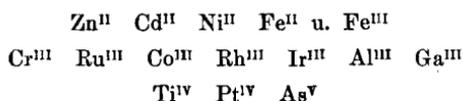
Hier stehen die Atome Si, Ge, Sn, Pb und S, Se in den Zentren von Würfeln, deren Ecken von Mg bzw. Li, Na und Cu-Atomen eingenommen werden.

Koordinationszahl 6

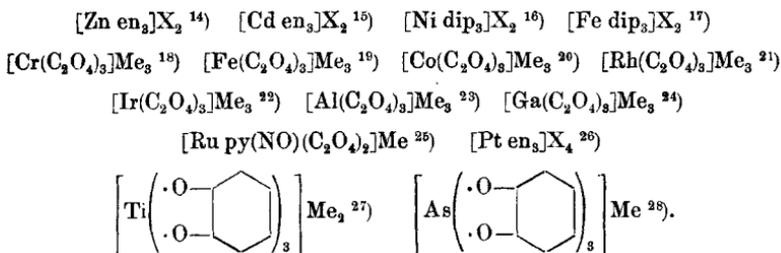
Die sterische Untersuchung der Komplexverbindungen mit 6-zähligen Zentralatomen hat gezeigt, daß sie alle octaedrisch gebaut sind. Plane und prismatische Lagerungen kommen hier nicht vor. Der Beweis hierfür wurde durch die Darstellung optisch aktiver und cis-trans-isomerer Verbindungen, und durch die Aufnahme von Röntgenogrammen erbracht. Auch Isomorphieerscheinungen sind zur Aufklärung der Konfigurationen herangezogen worden. Der Nachweis der octaedrischen Konfiguration ist bisher bei den Komplexverbindungen von nicht weniger als 28 Elementen gelungen:

Ti	Zr	Cr	Re	Cu	Zn	Cd	Hg
Fe	Ru	Os		Al	Ga	Tl	
Co	Rh	Ir		Si	Ge	Sn	Pb
Ni	Pd	Pt		As	Sb	Se	Te

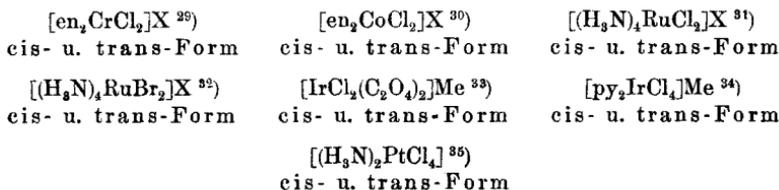
Durch Aktivierungsversuche ließ sich die octaedrische Konfiguration der Komplexsalze folgender 14 Elemente bestimmen:



Einige wenige Beispiele aktivierter Verbindungen seien hier angeführt:



Durch die Darstellung und Untersuchung cis-trans-isomerer Verbindungen, von denen die folgenden erwähnt seien:



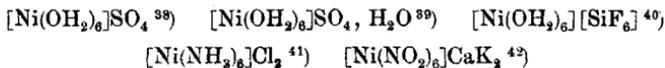
erhielten die Octaederformeln der Komplexsalze von Cr, Co, Ru, Ir und Pt eine weitere Stütze.

Die Tatsache, daß auch die beiden Komplexsalze:

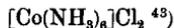


mit vierwertigem Iridium und zweiwertigem Platin in cis-trans-isomeren Formen vorkommen, also ebenfalls octaedrisch gebaut sind, zeigt uns, daß die Konfiguration der Komplexsalze dieser Metalle unabhängig von ihrer Wertigkeit ist, denn in den erwähnten aktivierten Verbindungen von Iridium und Platin sind diese Metalle drei- bzw. vierwertig.

Beim zweiwertigen Nickel wird die aus der Aktivierbarkeit der Komplexsalze $[\text{Ni dip}_3]\text{X}_2$ erschlossene octaedrische Konfiguration der Radikale $[\text{Ni a}_6]$ durch die Krystallstrukturbestimmung der Salze:



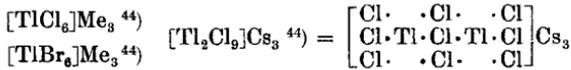
auf das beste bestätigt. Mit der gleichen Methodik gelang es ferner, die octaedrische Konfiguration des Kobalt(II)-salzes



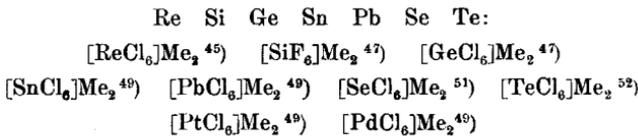
zu beweisen, so daß beim Kobalt, wie beim Iridium und Platin die Wertigkeit keinen Einfluß auf die Konfiguration hat.

Die Krystalstrukturuntersuchungen haben es ermöglicht, auch solche Elemente stereochemischen Betrachtungen zuzuführen, deren Komplexsalze keine Isomerieerscheinungen zeigen.

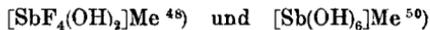
So wissen wir auf Grund von Röntgenogrammen, daß die Halogenosalze des dreiwertigen Thalliums



und die Halogenosalze der vierwertigen Elemente:

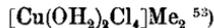


und die Hydroxosalze des fünfwertigen Antimons:

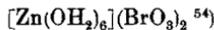


octaedrisch gebaute Radikale $[\text{Za}_6]$ enthalten.

Ihnen schließen sich die wasserhaltigen Chlorokupfersalze:



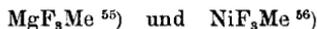
mit trans-gestellten H_2O -Molekülen und das Zinksalz-hydrat:



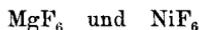
an.

Die Krystalstrukturbestimmungen haben nun über die bisher geschilderten Ergebnisse hinaus gezeigt, daß in vielen Fällen auch dann Sechsergruppen Za_6 vorhanden sind, wenn die empirischen Formeln auf Radikale mit niedrigeren Koordinationszahlen schließen lassen. Nur handelt es sich bei diesen Sechsergruppen nicht um abgeschlossene wahre Radikale, die eine mehr oder weniger selbständige Existenz führen, sondern um Gruppen, die fortlaufend durch den ganzen Krystall hindurch so miteinander verknüpft sind, daß die einzelnen Octaeder gemeinschaftliche Ecken haben.

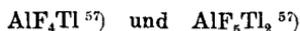
So sind Magnesium und Nickel in den Fluorosalzen



nicht etwa 3-, sondern 6-zählig, indem in ihren Krystallen octaedrische Baugruppen:



vorhanden sind. 6-zählig sind ferner Aluminium in den Fluorosalzen:

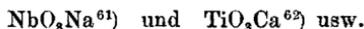


und Cadmium und Quecksilber in den Chlorosalzen:

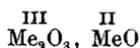


Auch $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}^{60)}$ enthält octaedrische Baugruppen. Die Kupferatome liegen in der Mitte von Octaedern, deren Ecken von $4\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen und 2O-Atomen, die 2SO_4 -Resten angehören, besetzt sind.

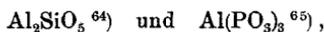
Ferner haben die Oxosalze:



octaedrische Baugruppen; in ihren Krystallen sind die Niob- bzw. Titanatome in Octaederecken von je 6 Sauerstoffatomen umgeben. Auf ähnliche Verhältnisse stoßen wir bei den Spinnellen⁶³⁾ der allgemeinen Formel:

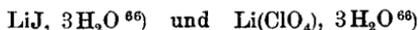


und bei den Verbindungen:



in denen die dreiwertigen Metallatome Zentren von Octaedern sind.

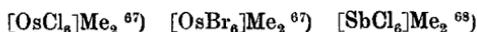
Wahrscheinlich haben wir auch in den Lithiumsalzhydraten



6-zählige Metallatome; es sollen hier die Baugruppen $\text{Li}(\text{OH}_2)_6$ vorhanden sein.

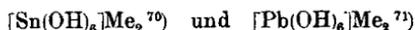
Daß man auch Isomorphiebeziehungen zur Konfigurationsbestimmung heranziehen kann, geht aus folgendem hervor.

Die Halogenosalze:



sind mit den Chloroplatinaten $[\text{PtCl}_6]\text{Me}_2$ isomorph; ebenso ist das Fluorosalz $[\text{GeF}_6]\text{Cs}_2^{69)}$ isomorph mit dem Fluorosilicat $[\text{SiF}_6]\text{Cs}_2$. Da wir nun durch Krystallstrukturbestimmungen wissen, daß die komplexen Radikale der Hexacidoplatinate und der Hexafluorosilicate octaedrisch gebaut sind, so gilt das gleiche für die entsprechenden Halogenosalze des Osmiums, Antimons und Germaniums.

Aus der Isomorphie der Hydroxosalze:



mit den Hydroxoplatinaten $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{Me}_2$ müssen wir ebenfalls auf die Octaederstruktur ihrer Radikale schließen, da ja der octaedrische Bau der Komplexverbindungen des vierwertigen Platins einwandfrei feststeht.

Während sich so zeigen läßt, daß die komplexen Verbindungen mit 6-zähligen Zentralatomen stets octaedrisch gebaut sind, hat sich herausgestellt, daß die Krystalle von Verbindungen erster Ordnung — insoweit 6-Zähligkeit herrscht — sowohl octaedrische wie auch prismatische Baugruppen enthalten können. Das octaedrische Bauprinzip überwiegt allerdings bei weitem.

Nach dem octaedrischen Prinzip sind zunächst zahlreiche Krystalle gebaut, die dem einfachen Typus AB entsprechen. Die Octaeder, die sich bei diesen Verbindungen sowohl um A wie um B ausbilden, können entweder symmetrisch oder mehr oder weniger verzerrt sein; doch wollen wir hierauf im folgenden keine Rücksicht nehmen, da es nur auf den allgemeinen Bauplan ankommt.

Als Beispiele seien die folgenden Verbindungen erwähnt ⁷²⁾:

LiF	LiCl	LiBr	LiJ				
NaF	NaCl	NaBr	NaJ				
KF	KCl	KBr	KJ	AgF ⁷⁴⁾	AgCl ⁷⁴⁾	AgBr ⁷⁴⁾	
RbF	RbCl	RbBr	RbJ	TlF ⁷⁵⁾			
CsF	α -CsCl ⁷³⁾						
CaO	CaS	CaSe	CaTe	MgO	MgS	MgSe	PbTe ⁷⁶⁾
SrO	SrS	SrSe	SrTe		EuS ⁷⁷⁾	EuSe ⁷⁷⁾	EuTe ⁷⁷⁾
BaO	BaS	BaSe	BaTe	CoO			
	CeAs ⁷⁸⁾	CeSb ⁷⁸⁾		ScN	VN	NbN	
	PrAs ⁷⁸⁾	PrSb ⁷⁸⁾			ZrN	TiN	
	LaAs ⁷⁸⁾	LaSb ⁷⁸⁾					
				TiC	ZrC	VC	NbC TaC

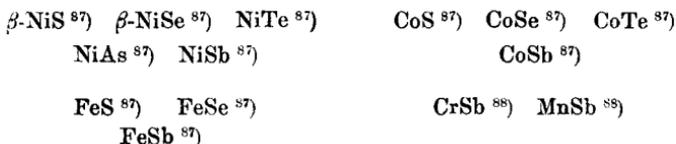
Bei den Krystallen der Verbindungen des Typus AB₂ kann die Lagerung der Atome B um die Atome A ebenfalls

octaedrisch sein; die Atome B haben hier aber eine geringere Zähligkeit als 6. Nach diesem Schema sind z. B. die Krystalle einiger Halogenide und Oxyde gebaut:



Auch das Chromtrioxyd⁸⁶⁾, das dem Typus AB_3 entspricht, hat im kristallisierten Zustand in bezug auf Chrom octaedrische Struktur; die Gruppen CrO_6 bilden völlig symmetrische Octaeder.

Besonders interessant aber ist der Krystallbau der folgenden Verbindungen des Typus AB:



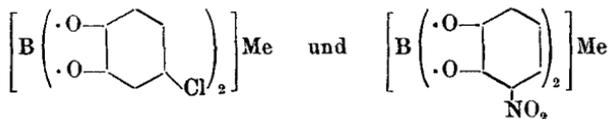
Die Metalloide stehen hier inmitten dreikantiger Prismen, in deren Ecken sich je 6 Metallatome (Ni, Co, Fe, Cr, Mn) befinden. Die Lagerung um die Metallatome ist bei diesen Verbindungen wiederum eine octaedrische.

Koordinationszahl 4

Die Radikale der Komplexverbindungen mit 4-zähligen Zentralatomen können tetraedrisch oder plan gebaut sein. Das gleiche gilt für die Baugruppen Za_4 in den Krystallen zahlreicher Verbindungen erster Ordnung.

a) Tetraedrische Konfiguration

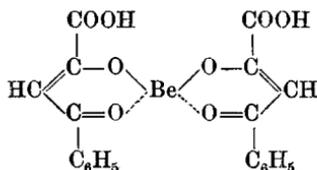
Tetraedrisch gebaut sind vor allem die komplexen Verbindungen derjenigen Elemente, die im periodischen System in der Nähe des Kohlenstoffs stehen, so die Komplexsalze des Bors, von denen die Verbindungen⁸⁹⁾:



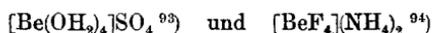
aktiviert werden konnten. Die Tatsache, daß das Fluorosalz $[\text{BF}_4]\text{NO}^{90)}$ isomorph mit dem sicher tetraedrisch gebauten Perchlorat $[\text{ClO}_4]\text{NH}_4$ ist, beweist, daß auch in Fluoroboraten

das tetraedrische Bauprinzip herrscht^{*)}. In dem Borosilicat Danburit⁹¹⁾ sind die tetraedrischen Baugruppen BO_4 vorhanden.

Dem Bor schließt sich in konfigurativer Hinsicht ganz das Beryllium an; denn es gelang, die Komplexsäure⁹²⁾



zu aktivieren, und die tetraedrische Struktur der Salze:

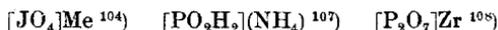
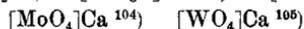
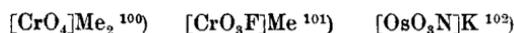
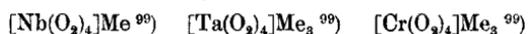


auf röntgenographischem Wege sicherzustellen^{**)}.

Auch der Stickstoff fügt sich in diese Elementenreihe ein; es ist ja längst bekannt, daß die Ammoniumsalze tetraedrisch gebaut sind; die Aktivierung der quaternären Ammoniumsalze des Typus $[\text{N a b c d}]\text{X}$ erbrachte den Beweis hierfür.

Vor allem aber leiten sich vom Silicium geradezu zahllose tetraedrisch gebaute Verbindungen ab; wir brauchen hier nur an die Quarzarten und die mannigfachen Silicatminerale zu erinnern.

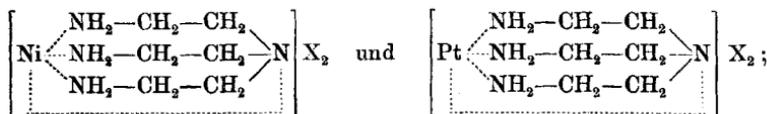
Auch für die Phosphate $[\text{PO}_4]\text{Me}_3^{95)}$, die Sulfate $[\text{SO}_4]\text{Me}_2^{96)}$, die Aminosulfonate $[\text{NH}_2.\text{SO}_3]\text{Me}^{97)}$ und die Perchlorate $[\text{ClO}_4]\text{Me}^{98)}$ hat man auf röntgenographischem Wege Tetraederkonfiguration nachweisen können. Zum gleichen Resultat ist man bei den Oxo- und Peroxosalzen der Schwermetalle Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Mangan und Rhenium gekommen (Aufnahme von Röntgenogrammen), denen wir noch einige Oxosalze des Phosphors und Jods anschließen wollen:



^{*)} Vgl. vor allem auch die röntgenographischen Messungen der Salze $[\text{BF}_4]\text{Me}^{90)}$.

^{**)} Auch $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ist tetraedrisch gebaut (Strukturberichte IV, S. 31).

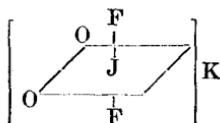
Wahrscheinlich besitzen auch die beiden folgenden Komplexsalze des Nickels¹⁰⁹⁾ und Platins¹⁰⁹⁾ eine tetraedrische Konfiguration:



denn nur unter dieser Voraussetzung lassen sich diese Salze modellmäßig aufbauen. Im allgemeinen aber sind die Komplexsalze des 4-zähligen Nickels und des 4-zähligen Platins plan gebaut.

Recht bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß das einwertige Kupfer in dem Cyanosalz $[\text{Cu}(\text{CN})_4]\text{K}_3$ die vier Liganden tetraedrisch um sich gruppiert, während für das zweiwertige Kupfer die plane Lagerung charakteristisch ist.

Eine eigenartige tetraedrische Konfiguration besitzt das Oxofluorsalz $[\text{JO}_2\text{F}_2]\text{K}^{111)}$, die durch das folgende Symbol:

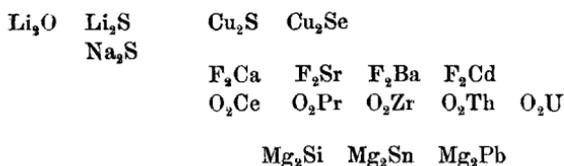


wiedergegeben werden kann.

Auch die Krystalle von Verbindungen erster Ordnung können tetraedrische Baugruppen besitzen. Das gilt z. B. für die Krystalle der folgenden Verbindungen des Typus AB, in denen jedes Atom A tetraedrisch von 4 Atomen B und jedes Atom B in gleicher Weise von 4 Atomen A umgeben ist¹¹²⁾:

CuCl	CuBr	CuJ					
BeO	BeS	BeSe	BeTe	AlN	AlP	AlAs	AlSb
			MgTe	GaN	GaP	GaAs	GaSb
ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe	InN	InP		
	CdS	CdSe	CdTe				
	HgS	HgSe	HgTe			SnSb	CSi

Von Verbindungen des Typus A₂B, in deren Krystallen um jedes Atom A in Tetraederecken 4 Atome B gelagert sind, während die Gruppierung um die Atome B eine kubische ist, seien hier die folgenden erwähnt¹¹¹⁾:

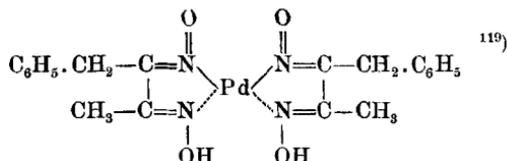


Im Quarz¹¹⁴⁾ ist zum Unterschied von den bisher erwähnten Verbindungen A₂B jedes Siliciumatom in Tetraeder-ecken von 4 Sauerstoffatomen umgeben, während jedes Sauerstoffatom 2 Siliciumatome bindet. Ganz analog ist der Krystallbau des Germaniumdioxids GeO₂¹¹⁵⁾. Auch in den Krystallen des Germaniumnitrids Ge₃N₄¹¹⁶⁾ herrscht in bezug auf das Germanium tetraedrische Gruppierung.

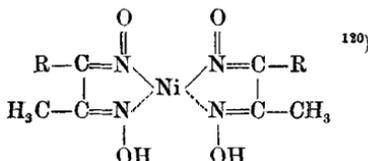
b) Plane Konfiguration

Daß die Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins¹¹⁷⁾ plan gebaut sind, ist allbekannt. Beweisend für ihre plane Konfiguration ist das Fehlen von Asymmetrieisomerie, ferner das Auftreten von cis-trans-Isomerie bei fast sämtlichen Verbindungen des Typus [Pt a₂ b₂]. Ergänzend ließ sich für das Chlorosalz [PtCl₄]K₂¹¹⁸⁾ auf röntgenographischem Wege zeigen, daß die 4 Chloratome in den Ecken eines Quadrats sitzen, dessen Mittelpunkt vom Platinatom eingenommen wird.

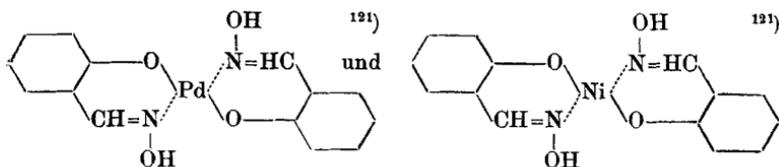
Dem zweiwertigen Platin schließen sich in jeder Beziehung das zweiwertige Palladium und das zweiwertige Nickel an. Für die Verbindungen:



und

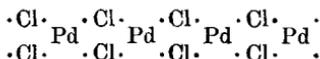


folgt die plane Konfiguration aus der Tatsache, daß sie in cis-trans-isomeren Formen auftreten, für die Verbindungen:



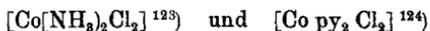
aus den Krystallstrukturbestimmungen, die überdies ergeben haben, daß trans-Formen vorliegen.

Recht interessant ist die Tatsache, daß die Krystalle des Palladium(II)-chlorids aus endlosen, planen Ketten der folgenden Art:

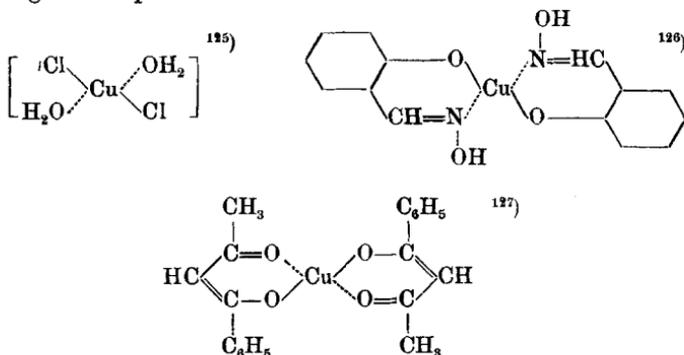


bestehen (Fadenmoleküle) ¹²²⁾.

Da man bei den Verbindungen des zweiwertigen Kobalts



cis-trans-Isomerie aufgefunden hat, so sind auch sie plan gebaut. Die gleiche Bauart haben nach den Ergebnissen der Krystallstrukturanalyse auch die Komplexsalze des zweiwertigen Kupfers



Daß nach den Aussagen der Röntgenogramme auch Phthalocyanin - kupfer ¹²⁸⁾, -platin, -beryllium, -magnesium, -zink, -cadmium usw. plan gebaut sind, war vorauszusehen; diese Lagerung ist eine zwangsläufige Folge ihrer Konstitution, wie eine Modellbetrachtung ohne weiteres zeigt. Für die Metallverbindungen der Porphyrine und für die Chlorophylle gilt das gleiche.

Zum Schluß sei noch auf die folgenden Komplexverbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes hingewiesen:

$[\text{Au}^{\text{I}} \text{ dip}(\text{CN})_2]\text{K}^{129)}$ $[\text{Au}^{\text{I}} \text{ phen}(\text{CN})_2]\text{K}^{129)}$ $[\text{AuBr}_4]\text{K}, 2\text{H}_2\text{O}^{\text{a}) 130)}$, deren Radikale ebenfalls plan gebaut sind^{b)}. Die Wertigkeit des Zentralatoms spielt also in diesem Falle keine Rolle, während ja — wie wir weiter oben sahen — die Konfiguration der Komplexverbindungen des 4-zähligen Kupfers je nach seiner Wertigkeit entweder plan (Wertigkeit II) oder tetraedrisch (Wertigkeit I) ist^{c)}.

Koordinationszahl 3

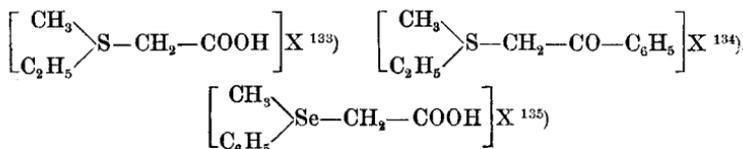
Drei Liganden können um ein Zentralatom entweder so angeordnet sein, daß das ganze Radikal Za_3 in einer Ebene liegt oder aber so, daß sie sich in den drei Ecken der Grundfläche einer dreikantigen Pyramide befinden, deren Spitze vom „Zentralatom“ selbst eingenommen wird^{d)}.

Pyramidal gebaut sind nach röntgenographischen Bestimmungen z. B. die Sulfite $[\text{SO}_3]\text{Me}_2^{131)}$ und die Bromate $[\text{BrO}_3]\text{Me}^{132)}$.

Ihnen schließen sich die Sulfonium- und Selenoniumsalze



an, deren pyramidale Konfiguration daraus folgt, daß die asymmetrisch gebauten Verbindungen der Reihe:



aktiviert werden können.

Nach röntgenographischen Messungen sind hingegen die Radikale $\text{CO}_3^{136)}$ und $\text{NO}_3^{137)}$ in den Krystallen der Salze $[\text{CO}_3]\text{Me}_2$ und $[\text{NO}_3]\text{Me}$ plan gebaut. Das gleiche gilt für die

^{a)} Die beiden H_2O -Moleküle gehören nicht zum Komplex.

^{b)} Die Verbindungen des einwertigen Goldes sind wahrscheinlich nur annähernd plan gebaut.

^{c)} Besonders interessant ist auch die plane Bauart von $[\text{JCl}_4]\text{K}$ (Strukturberichte VI, S. 20).

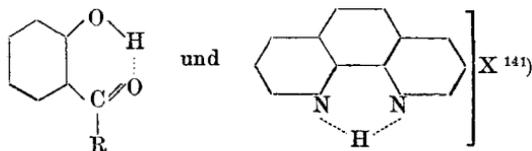
^{d)} Entsprechend der Konfiguration des Ammoniaks.

Baugruppen Ba_3 der Metaborate ¹³⁸⁾ BO_2K und B_2O_4Ca und des Bornitrids ¹³⁹⁾ BN . In den Krystallen der Metaborate ist jedes Boratom in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks fast plan von je 3 Sauerstoffatomen umgeben. In den Krystallen des Bornitrids sind sowohl das Boratom wie auch das Stickstoffatom 3-zählig; sie enthalten plane Baugruppen BN_3 und NB_3 , die so miteinander verknüpft sind, daß ein graphitartiges Gitter entsteht.

Koordinationszahl 2

Von den Komplexverbindungen mit 2-zähligen Zentralatomen ist bisher vor allem das Cyanosalz $[Ag(CN)_2]K$ ¹⁴⁰⁾ näher untersucht worden. Nach röntgenographischen Messungen liegen in dieser Verbindung das Silberatom und die beiden Cyanreste in einer geraden Linie (lineare Bauart), ähnlich wie im Kohlendioxyd CO_2 das Kohlenstoffatom und die beiden Sauerstoffatome linear gelagert sind.

Bei den cyclisch gebauten Komplexverbindungen des 2-zähligen Wasserstoffs, z. B. bei den Verbindungen:



müssen wir wegen des Ringschlusses annehmen, daß im ersteren Falle Haupt- und Nebenvalenz, in letzterem Falle die beiden Nebenvalenzen des Wasserstoffs gewinkelt zueinander stehen, ähnlich wie die beiden Hauptvalenzen des Sauerstoffs im Wasser und im Quarz. Ob das gleiche auch für die „offenen“ komplexen Wasserstoffverbindungen gilt, wissen wir noch nicht.

Literatur*)

Abschnitt I

¹⁾ Remy, Bd. II, S. 341. — ²⁾ A. H. Grünberg, C. 1935, I, 870; Fr. Mann u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) 1935, 1642. — ³⁾ J. Lang, J. prakt. Chem. [1] 83, 421 (1861); W. Gibbs, J. prakt. Chem. [1] 91, 172 (1864). — ⁴⁾ Werner-Pfeiffer, S. 105. — ⁵⁾ Strukturberichte I, S. 431;

*) Abkürzungen: 1. dip = α, α' -Dipyridyl, 2. en = Äthylendiamin, 3. phen = o, o' -Phenanthrolin, 4. py = Pyridin.

Remy, Bd. II, S. 340. — ⁶) W. Biltz u. W. Stollenwerk, Z. anorg. Chem. **119**, 97 (1921). — ⁷) V. Kohlschütter, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1151 (1903). — ⁸) E. G. Cox, J. chem. Soc. (London) **1936**, 775. — ⁹) Remy, Bd. II, S. 381, 382. — ¹⁰) P. Pfeiffer u. H. Glaser, J. prakt. Chem. [2] **151**, 143 (1938). — ¹¹) H. Ley, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **10**, 954 (1904); G. Bruni u. C. Fornara, C. **1904**, II, 824; G. Bruni, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **11**, 93 (1905). — ¹²) Remy, Bd. II, S. 389. — ¹³) Strukturberichte I, S. 367. — ¹⁴) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Z. anorg. Chem. **192**, 345 (1930); vgl. auch J. V. Dubsy u. J. Trtlek, J. prakt. Chem. [2] **140**, 47 (1934). — ¹⁵) Strukturberichte III, S. 84. — ¹⁶) W. Biltz u. W. Stollenwerk, Z. anorg. Chem. **114**, 176 (1920); **119**, 97 (1921). — ¹⁷) P. Pfeiffer u. H. Christeleit, Stiasny-Festschrift 1937. — ¹⁸) L. Kahlenberg u. R. K. Brewer, C. **1908**, II, 954. — ¹⁹) Strukturberichte I, S. 72. — ²⁰) W. Hieber u. F. Mühlbauer, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2149 (1928); G. A. Barbieri, Atti R. Acad. dei Lincei Roma (V) **21**, II, 28, 151 (1918). — ²¹) Yuichi Nakatsuka, C. **1937**, I, 314. — ²²) Werner-Pfeiffer, S. 196. — ²³) F. M. Jaeger u. J. A. van Dijk, C. **1937**, I, 41. — ²⁴) Werner-Pfeiffer, S. 105. — ²⁵) Ebenda, S. 126. — ²⁶) u. ²⁷) Remy, Bd. II, S. 130. — ²⁸) G. Bähr, Diss. Leipzig 1939. — ²⁹) Remy, Bd. II, S. 270—271. — ³⁰) F. M. Jaeger u. J. A. van Dijk, C. **1934**, II, 2512. — ³¹) Renè-Emile Breuil, C. **1936**, I, 301. — ³²) Werner-Pfeiffer, S. 105 u. 237. — ³³) Werner-Pfeiffer, S. 195; Remy, Bd. II, S. 277. — ³⁴) Werner-Pfeiffer, S. 105. — ³⁵) Werner-Pfeiffer, S. 124 u. 374; W. Thomas, C. **1921**, III, 1229. — ³⁶) Remy, Bd. II, S. 336. — ³⁷) A. Werner u. A. P. Smirnoff, Helv. chim. Acta III, 472 (1920). — ³⁸) Fr. Puche, C. **1938**, I, 4433. — ³⁹) Werner-Pfeiffer, S. 124; C. Gialdini, Gazz. **38**, II, 492 (1908). — ⁴⁰) Werner-Pfeiffer, S. 361; M. Delépine, C. r. **175**, 1075, 1211, 1409 (1922). — ⁴¹) M. Delépine-Farel, C. **1936**, I, 305. — ⁴²) Fr. Puche, C. **1938**, I, 4432. — ⁴³) Fr. Ephraim u. F. Ammann, Helv. chim. Acta **16**, 1273 (1933). — ⁴⁴) Remy, Bd. II, S. 89. — ⁴⁵) Ebenda S. 90. — ⁴⁶) Ebenda S. 91. — ⁴⁷) Fr. Ephraim u. C. Ammann, Helv. chim. Acta **16**, 1273 (1933). — ⁴⁸) u. ⁴⁹) Remy, Bd. II, S. 92. — ⁵⁰) Strukturberichte I, S. 74. — ⁵¹) A. Piccini, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, Ref. 586 (1888). — ⁵²) Dammer, Lehrbuch Bd. III, S. 740. — ⁵³) Remy, Bd. II, S. 103. — ⁵⁴) G. Marchetti, Z. anorg. allg. Chem. **10**, 66 (1895). — ⁵⁵) Strukturberichte I, S. 158. — ⁵⁶) Jalo Ant-Wuorinen, C. **1940**, II, 2281. — ⁵⁷) R. F. Weinland u. L. Storz, Z. anorg. allg. Chem. **54**, 223 (1907). — ⁵⁸) Remy, Bd. I, S. 213. — ⁵⁹) Strukturberichte I, S. 76. — ⁶⁰) C. J. Brown u. E. G. Cox, J. chem. Soc. (London) **1940**, I. — ⁶¹) Strukturberichte II, S. 74. — ⁶²) K. Freudenberg, Stereochemie S. 1174. — ⁶³) Ebenda S. 1164. — ⁶⁴) Ebenda S. 1162.

Abschnitt II

¹) T. Tsumaki, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 252 (1938); C. **1939**, I, 4022. — ²) Werner-Pfeiffer, S. 56. — ³) A. Werner, Ber. dtsh.

chem. Ges. 45, 1228 (1912); F. M. Jaeger, C. 1937, II, 1334. — ⁴) S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] 34, 394 (1886). — ⁵) W. W. Lebedinski, C. 1937, II, 2809. — ⁶) W. W. Lebedinski, C. 1936, II, 2113. — ⁷) W. W. Lebedinski u. S. F. Ssilin, C. 1938, I, 1554. — ⁸) W. W. Lebedinski, C. 1935, I, 1029. — ⁹) Fr. Pucke, Ann. chim. [11] 9, 233 (1938). — ¹⁰) Werner-Pfeiffer, S. 105. — ¹¹) E. Leidié, C. r. 111, 106 (1890). — ¹²) A. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1954 (1914); F. M. Jaeger, C. 1918, I, 166; M. Delépine, C. 1935, I, 1685. — ¹³) Werner-Pfeiffer, S. 185. — ¹⁴) A. Werner u. A. P. Smirnoff Helv. chim. Acta III, 472 (1920). — ¹⁵) Remy, Bd. II, S. 336. — ¹⁶) A. Werner u. O. de Vries, Liebigs Ann. Chem. 364, 77 (1908). — ¹⁷) M. Delépine, C. r. 175, 1075, 1211 (1922). — ¹⁸) Werner-Pfeiffer, S. 139; M. Delépine, C. r. 146, 1269 (1908). — ¹⁹) Fr. Pucke, Ann. chim. [11] 9, 233 (1938); C. 1938, I, 4433. — ²⁰) M. Delépine, C. r. 159, 239 (1914); F. M. Jaeger, C. 1919, I, 1002. — ²¹) Remy, Bd. II, S. 53. — ²²) W. C. Schumb u. R. F. Sundström, C. 1933, II, 33. — ²³) u. ²⁴) Remy, Bd. II, S. 54. — ²⁵) Strukturberichte I, S. 74. ²⁶) Strukturberichte I, S. 144. — ²⁷) M. v. Stackelberg, Z. physik. Chem. (B) 27, 50 (1934). — ²⁸) Strukturberichte I, S. 431. — ²⁹) W. Dilthey, P. Eduardoff u. F. J. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 344, 300 (1906). — ³⁰) Werner-Pfeiffer, S. 233; P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. 239, 133 (1938). — ³¹) Pfeiffer, Molekülverbindungen S. 244; R. Scholl u. A. Zinke, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1419 (1918) usw. — ³²) Remy, Bd. I, S. 215. — ³³) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, J. prakt. Chem. [2] 128, 58 u. 59 (1930). — ³⁴) R. Samuel, A. A. H. Khan u. N. Ahmad, C. 1933, II, 3801; R. Hultgren, C. 1934, II, 2361. — ³⁵) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, J. prakt. Chem. [2] 128, 59 u. 60 (1930). — ³⁶) Werner-Pfeiffer, S. 304. — ³⁷) P. A. Barrett, C. E. Dent u. R. P. Linstead, C. 1937, I, 3636. — ³⁸) Strukturberichte I, S. 150. — ³⁹) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, J. prakt. Chem. [2] 128, 61 (1930). — ⁴⁰) R. Andress u. J. Gundermann, C. 1934, I, 3437. — ⁴¹) Pfeiffer, Molekülverbindungen S. 43. — ⁴²) Ebenda S. 193. — ⁴³) Strukturberichte I, S. 117 usw. — ⁴⁴) Ebenda S. 158. — ⁴⁵) Ebenda S. 295. — ⁴⁶) P. Pfeiffer u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] 149, 224 (1937). — ⁴⁷) Strukturber. I, S. 77. — ⁴⁸) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Z. anorg. Chem. 192, 346 (1930); Strukturberichte IV, S. 63. — ⁴⁹) P. Neogi u. G. Kr. Mukherjee, C. 1935, I, 545. — ⁵⁰) Strukturberichte I, S. 158. — ⁵¹) Ebenda S. 295. — ⁵²) Ebenda S. 77. — ⁵³) P. A. Barrett, C. E. Dent u. R. P. Linstead, C. 1937, I, 3636. — ⁵⁴) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Z. anorg. Chem. 192, 363 (1930). — ⁵⁵) Ebenda S. 346. — ⁵⁶) Strukturberichte I, S. 77. — ⁵⁷) P. Pfeiffer, S. v. Müllenheim u. K. Quehl, J. prakt. Chem. [2] 136, 250 (1933). — ⁵⁸) P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. 239, 143 (1938). — ⁵⁹) Strukturberichte II, S. 20. — ⁶⁰) Ebenda S. 18. — ⁶¹) C. H. Mac Gillavry, J. H. de Wilde u. J. M. Bijvoet, Z. Krist. 100, 212 (1938). — ⁶²) C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 30, 653 (1908); W. Biltz und

G. Hüttig, Z. anorg. Chem. **114**, 241 (1920). — ⁶³) G. Fr. Smith u. E. G. Koch, C. **1936**, I, 32. — ⁶⁴) Werner-Pfeiffer, S. 195. — ⁶⁵) Pharm. Ztg. **62**, 603 (1917). — ⁶⁶) Strukturberichte I, 73. — ⁶⁷) M. v. Stackelberg, Z. physik. Chem. (B) **9**, 437 (1930). — ⁶⁸) Strukturberichte I, 292. — ⁶⁹) G. Hüttig, Z. anorg. Chem. **123**, 31 (1922); **124**, 322 (1922); **125**, 269 (1922). — ⁷⁰) P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. **239**, 140—142 (1938). — ⁷¹) Strukturberichte I, S. 148. — ⁷²) Remy, Bd. I, S. 220. — ⁷³) Vgl. Anm. 62. — ⁷⁴) P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. **239**, 133 (1938). — ⁷⁵) Werner-Pfeiffer, S. 195. — ⁷⁶) Strukturberichte I, S. 74. — ⁷⁷) Vgl. Anm. 69. — ⁷⁸) R. F. Weinland, A. Alber u. J. Schweiger, Arch. pharm. **254**, 521 (1916). — ⁷⁹) Vgl. Anm. 70. — ⁸⁰) Vgl. Anm. 72. — ⁸¹) Vgl. Anm. 62. — ⁸²) G. Fr. Smith u. E. G. Koch, C. **1936**, I, 32. — ⁸³) Strukturberichte I, S. 74. — ⁸⁴) Vgl. Anm. 69. — ⁸⁵) Vgl. Anm. 70. — ⁸⁶) Strukturberichte I, S. 150. — ⁸⁷) Remy, Bd. I (1. Aufl.), S. 220.

Abschnitt III

¹) Literatur über die Verbindungen der Erdalkalimetalle vgl. unter Abschnitt II; über die Bleiverbindungen vgl. W. Biltz u. W. Fischer, Z. anorg. Chem. **124**, 230 (1922). — ²) J. L. Hoard u. H. H. Nord-sieck, C. **1940**, I, 831; A. Chilesotti, C. **1905**, I, 597; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **54**, 97 (1907); K. v. d. Heide u. K. A. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. **12**, 277 (1896); O. Olsson, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 917 (1914); O. Collenberg, Z. anorg. Chem. **102**, 247 (1918). — ³) Remy, Bd. II, S. 70. — ⁴) Werner-Pfeiffer, S. 120. — ⁵) F. P. Venable u. Ch. Baskerville, J. Amer. chem. Soc. **19**, 13 (1897); C. **1897**, I, 905. — ⁶) P. T. Cleve, Bull. [II] **21**, 122 (1874). — ⁷) C. Rammelsberg, Ann. Phys. **59**, 23 (1893). — ⁸) C. Marignac, J. **1859**, 106. — ⁹) H. L. Wells u. W. K. Wallbridge, J. Amer. chem. Soc. **28**, 259 (1902); C. **1902**, II, 1306. — ¹⁰) Strukturberichte I, S. 74 und 75; Remy, Bd. I, S. 168; Remy, Bd. II, S. 508. — ¹¹) bis ¹⁶) Strukturberichte I, S. 150. — ¹⁷) Remy, Bd. II, S. 538. — ¹⁸) Strukturberichte I, S. 150. — ¹⁹) und ²⁰) Remy, Bd. I, S. 220. — ²¹) bis ²⁶) Strukturberichte I, S. 150. — ²⁷) O. Hassel und H. Mark, Z. Physik **27**, 89 (1924). — ²⁸) P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **105**, 30 (1918). — ²⁹) u. ³⁰) Strukturberichte I, S. 144. — ³¹) bis ³³) Strukturberichte I, S. 74. — ³⁴) W. G. Mixter, Am. **2**, 157 (1880/81). — ³⁵) G. Patein, C. r. **113**, 86 (1891). — ³⁶) M. V. Gasselin, C. **1892**, I, 736; **1893**, II, 237. — ³⁷) E. Frankland, Liebigs Ann. Chem. **124**, 129 (1862); A. Stock u. F. Zeidler, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 531 (1921). — ³⁸) Werner-Pfeiffer, S. 49; Pfeiffer, Molekülverbindungen S. 203. — ³⁹) Pfeiffer, ebenda S. 203. — ⁴⁰) A. Böeseken u. J. A. Mys, C. **1925**, II, 1137. — ⁴¹) W. Biltz u. W. Stollenwerk, Z. anorg. Chem. **119**, 97 (1921). — ⁴²) Ebenda **114**, 176 (1920); **119**, 97 (1921). — ⁴³) F. Meyer, C. r. **143**, 280 (1906); C. **1906**, II, 856. — ⁴⁴) V. Kohlschütter, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1151 (1903). — ⁴⁵) L. Kahlenberg u. R. K. Brewer, C. **1908**, II, 954. — ⁴⁶) Strukturberichte III, S. 84. — ⁴⁷) Ch. S. Gibson, C. **1938**, I, 2517.

Abschnitt IV

¹⁾ J. L. Hoard u. H. H. Nordsieck, C. 1940, I, 831. — ²⁾ Strukturberichte I, S. 32—61. — ³⁾ Ebenda S. 75; Remy, Bd. I, S. 168; Bd. II, S. 508. — ⁴⁾ Strukturberichte I, S. 148. — ⁵⁾ Remy, Bd. II, S. 538. — ⁶⁾ bis ¹¹⁾ Strukturberichte I, S. 150. — ¹²⁾ B. 75 A, 53 (1942), Nachruf auf E. Zintl. — ¹³⁾ Strukturberichte I, S. 150. — ¹⁴⁾ P. Neogi u. G. Kr. Mukherjee, C. 1935, I, 545; P. Pfeiffer u. K. Quehl, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 560 (1932). — ¹⁵⁾ P. Neogi u. G. Kr. Mukherjee, C. 1934, II, 1909; P. Pfeiffer u. K. Quehl, a. a. O. — ¹⁶⁾ G. T. Morgan u. F. H. Burstall, C. 1931, II, 1098. — ¹⁷⁾ A. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 433 (1912). — ¹⁸⁾ Ebenda S. 3061. — ¹⁹⁾ W. Thomas, C. 1921, III, 1228. — ²⁰⁾ F. M. Jaeger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 38, 247, 253 (1919). — ²¹⁾ A. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1954 (1914); F. M. Jaeger, C. 1918, I, 165. — ²²⁾ M. Delépine, C. r. 159, 239 (1914); F. M. Jaeger, C. 1919, I, 1002. — ²³⁾ W. Wahl, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 399 (1927). — ²⁴⁾ Die Chemie 55, 40 (1942). — ²⁵⁾ R. Charonnat, C. r. 178, 1423 (1924). — ²⁶⁾ Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft, Zürich, 62, 553 (1917); Pfeiffer, Stereochemie S. 1350. — ²⁷⁾ A. Rosenheim u. G. Schendel, Z. anorg. Chem. 196, 168 (1931). — ²⁸⁾ A. Rosenheim, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2000 (1925). — ²⁹⁾ Pfeiffer, Stereochemie S. 1333. — ³⁰⁾ Ebenda S. 1321. — ³¹⁾ u. ³²⁾ K. Gleu u. Mitarb., Z. anorg. Chem. 237, 197, 326, 335, 350 (1938). — ³³⁾ M. Delépine, C. r. 175, 1409 (1922). — ³⁴⁾ Ebenda S. 1075 u. 1211. — ³⁵⁾ Pfeiffer, Stereochemie S. 1350. — ³⁶⁾ M. Delépine, C. r. 175, 1211 (1922). — ³⁷⁾ L. Tschugaeff, C. r. 161, 563 (1915). — ³⁸⁾ Strukturberichte II, S. 96. — ³⁹⁾ Ebenda III, S. 105. — ⁴⁰⁾ Ebenda II, S. 104. — ⁴¹⁾ Ebenda I, S. 431. — ⁴²⁾ Ebenda IV, S. 67. — ⁴³⁾ Ebenda I, S. 431. — ⁴⁴⁾ Remy, Bd. II, S. 511. — ⁴⁵⁾ Br. Aminoff, C. 1936, II, 3517. — ⁴⁶⁾ Strukturberichte I, S. 431. — ⁴⁷⁾ Strukturberichte VI, S. 27. — ⁴⁸⁾ Ebenda I, S. 431. — ⁴⁹⁾ Ebenda VI, S. 118. — ⁵⁰⁾ u. ⁵¹⁾ G. Engel, C. 1935, I, 18. — ⁵²⁾ Strukturberichte I, S. 366. — ⁵³⁾ Ebenda IV, S. 63. — ⁵⁴⁾ u. ⁵⁵⁾ Ebenda I, S. 303. — ⁵⁶⁾ C. Brosset, Z. anorg. Chem. 235, 139 (1937); Strukturberichte V, S. 17 u. 20. — ⁵⁷⁾ C. H. Mac Gillarry, J. H. de Wilde u. J. M. Bijvoet, Z. Krist. 100, 212 (1938); Strukturberichte VI, 13—16. — ⁵⁸⁾ E. A. Beevers u. H. Lipson, Nature, London 135, 219 (1935); C. 1934, II, 2174; C. 1935, I, 3250. — ⁵⁹⁾ und ⁶⁰⁾ Strukturberichte I, S. 303. — ⁶¹⁾ Remy, Bd. I (1. Aufl.), S. 276. — ⁶²⁾ Strukturberichte II, S. 109. — ⁶³⁾ L. Pauling u. J. Sherman, Z. Krist. 96, 481 (1937). — ⁶⁴⁾ C. D. West, C. 1934, II, 2173. — ⁶⁵⁾ J. D. Mac Cullough, C. 1936, II, 3263. — ⁶⁶⁾ K. A. Jensen, C. 1937, II, 1744. — ⁶⁷⁾ W. Schütz, C. 1936, I, 4115. — ⁶⁸⁾ u. ⁶⁹⁾ J. Bellucci u. N. Parravano, C. 1905, I, 1552. — ⁷⁰⁾ Strukturberichte I, S. 73 und 74. — ⁷¹⁾ Remy, Bd. I, S. 167. — ⁷²⁾ Strukturberichte I, S. 73. — ⁷³⁾ J. A. A. Ketelaar, C. 1936, I, 1373. — ⁷⁴⁾ Strukturberichte I, S. 74. — Remy, Bd. II, S. 538. — ⁷⁵⁾ A. Jandelli u. E. Botti, C. 1938, I, 833. — ⁷⁶⁾ Strukturberichte I, S. 161. —

- ⁸⁰⁾ Ebenda II, S. 20. — ⁸¹⁾ Ebenda II, S. 18. — ⁸²⁾ bis ⁸⁵⁾ Ebenda I, S. 158. — ⁸⁶⁾ Ebenda II, S. 29. — ⁸⁷⁾ Ebenda I, S. 87; Remy, Bd. II, S. 241 u. 310. — ⁸⁸⁾ Strukturberichte I, S. 87. — ⁸⁹⁾ J. Böeseken u. J. A. Mys, Rec. **44**, 758 (1925). — ⁹⁰⁾ Strukturberichte III, S. 419; IV, S. 164; V, S. 88. — ⁹¹⁾ C. Dunbar u. F. Machatschki, Z. Krist. **76**, 133 (1930). — ⁹²⁾ W. H. Mils u. R. A. Gotts, J. chem. Soc. (London) **1926**, 3121. — ⁹³⁾ Strukturberichte II, S. 427. — ⁹⁴⁾ R. Hultgren, C. **1934**, II, 2361. — ⁹⁵⁾ Vgl. z. B. Strukturberichte I, S. 360. — ⁹⁶⁾ Remy, Bd. I, S. 172; ferner unter anderem Strukturberichte III, S. 97 u. 446; IV, S. 52. — ⁹⁷⁾ C. J. Brown u. E. G. Gox, J. chem. Soc. (London) **1940**, 1. — ⁹⁸⁾ Vgl. z. B. Strukturberichte III, S. 117. — ⁹⁹⁾ J. A. Wilson, C. **1942**, I, 11. — ¹⁰⁰⁾ Strukturberichte IV, S. 47. — ¹⁰¹⁾ J. A. A. Ketelaar u. E. Wegerif, Rec. **57**, 1269 (1938); **58**, 948 (1939). — ¹⁰²⁾ F. M. Jaeger u. J. E. Zanstra, Rec. **51**, 1013 (1932). — ¹⁰³⁾ K. Sasvári, Z. Krist. **99**, 15 (1938). — ¹⁰⁴⁾ Strukturberichte I, S. 349. — ¹⁰⁵⁾ Ebenda I, S. 347. — ¹⁰⁶⁾ J. Beintema, Z. Krist. **97**, 300 (1937). — ¹⁰⁷⁾ Strukturberichte III, S. 77. — ¹⁰⁸⁾ Ebenda S. 140. — ¹⁰⁹⁾ F. G. Mann u. W. J. Pope, J. chem. Soc. (London) **1926**, 482, 489. — ¹¹⁰⁾ E. G. Cox, J. chem. Soc. (London) **1936**, 775. — ¹¹¹⁾ M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1537 (1940). — ¹¹²⁾ Strukturberichte I, S. 77, 79. — ¹¹³⁾ Ebenda I, S. 150. — ¹¹⁴⁾ Ebenda I, S. 166. — ¹¹⁵⁾ Remy, Bd. I, S. 402. — ¹¹⁶⁾ R. Juza u. H. Hahn, Chem. Zentralbl. **1939**, I, 2729. — ¹¹⁷⁾ Pfeiffer, Stereochemie S. 1229. — ¹¹⁸⁾ Strukturberichte I, S. 359. ¹¹⁹⁾ F. P. Droyer u. D. P. Mellor, J. Amer. chem. Soc. **57**, 605 (1936). ¹²⁰⁾ S. Sudgen, J. chem. Soc. (London) **1932**, 246; **1935**, 621. — ¹²¹⁾ E. G. Cox u. Mitarb., ebenda **1935**, 459. — ¹²²⁾ A. F. Wells, Z. Krist. **100**, 193 (1939). — ¹²³⁾ u. ¹²⁴⁾ Pfeiffer, Stereochemie S. 1227. — ¹²⁵⁾ Strukturberichte IV, S. 13. — ¹²⁶⁾ u. ¹²⁷⁾ E. G. Cox u. K. C. Webster, J. chem. Soc. (London) **1935**, 731. — ¹²⁸⁾ R. P. Linstead u. J. M. Robertson, ebenda **1936**, 1736; C. **1937**, I, 3637. — ¹²⁹⁾ H. J. Dothie, F. J. Liellyn, W. Wardlaw u. A. J. E. Welch, J. chem. Soc. (London) **1939**, 426. — ¹³⁰⁾ Strukturberichte IV, S. 50. — ¹³¹⁾ Ebenda II, S. 75. — ¹³²⁾ Ebenda II, S. 68. — ¹³³⁾ W. J. Pope u. S. J. Peachey, J. chem. Soc. (London) **77**, 1072 (1900). — ¹³⁴⁾ S. Smiles, ebenda S. 1174. — ¹³⁵⁾ W. J. Pope u. A. Neville, ebenda **81**, 1552 (1902). — ¹³⁶⁾ Strukturberichte III, S. 84. — ¹³⁷⁾ Ebenda II, S. 69. — ¹³⁸⁾ Ebenda II, S. 51; V, S. 12. — ¹³⁹⁾ Ebenda I, S. 95. — ¹⁴⁰⁾ Ebenda III, S. 82. — ¹⁴¹⁾ P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. **239**, 133 (1938).