

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 31.

8. August 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Geosgr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Peterstr. 19. I. **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

I N H A L T:

A. Werner: Zur Valenzfrage 1345.

E. Abel: Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1905 1352.

G. Lockemann: Über die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparat 1362.

J. Hoffmann: Gewinnung des Borsulfides aus Ferrobor 1362.

Referate:

Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 1363.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: England und die amerikanischen Fleischpräserven; — London: Patentverletzungsprozeß; — Vereinigte Staaten; — Berlin; — Bremen 1367; — Handelsnotizen 1368; — Aus anderen Vereinen: Das 50-jährige Jubiläum der Teerfarbenindustrie in London 1369; — Personalnotizen 1372; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1373.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Belgien: Rau: Über „Technik einst und jetzt“ 1376.

Berichtigungen.

Zur Valenzfrage.

Von A. WERNER-Zürich¹⁾.

(Eingeg. d. 14./6. 1906.)

Meine Herren! Die Ansicht, daß sich die klassische Valenzlehre auf verschiedenen Gebieten der Chemie als unzureichend erweise, gewinnt immer mehr Anhänger. Dies beruht darauf, daß die theoretische Grundlage dieser Lehre für gewisse, immer zahlreicher werdende Erscheinungen keine zweckentsprechenden und unserer Formelsprache angepaßten bildlichen Vorstellungen abzuleiten gestattet, was z. B. vielfach auf dem Gebiete der Stereochemie, ferner auf demjenigen des Benzolproblems der Fall ist. Ganz besonders aber zeigt sich diese Unzulänglichkeit in der anorganischen Konstitutionslehre, und deshalb findet man auch häufig die Ansicht ausgesprochen, daß die Strukturlehre auf anorganischem Gebiete versagt habe.

Es soll nun nicht Aufgabe des heutigen Vortrages sein, an Beispielen darzulegen, warum und in welchen Fällen die gewöhnliche Valenzlehre zur Ableitung zusammenfassender Konstitutions- und Konfigurationsbilder ungeeignet ist, sondern es soll in großen Umrissen gezeigt werden, welcher Art wahrscheinlich einige der Erweiterungen der Valenzlehre sein werden.

Als Hauptergebnis der Forschungen des letzten Jahrzehnts haben wir deshalb in erster Linie hervorzuheben, daß verschiedene Forscher auf ganz verschiedenen Wegen dazu gelangt sind, an den Atomen

neben den gewöhnlichen Valenzen neue, davon verschiedene Affinitätswirkungen anzunehmen. Je nach dem Standpunkt der mit der Valenzfrage beschäftigten Forscher oder je nach der Natur der Erscheinungen, die unter einen generellen Gesichtspunkt zusammengefaßt werden sollten, wurden den neu angenommenen Affinitätswirkungen verschiedene Bezeichnungen beigelegt; so z. B. Partialvalenzen, Neutralvalenzen, Kryptovalenzen, Komplexvalenzen, Kontravalenzen, Supplementärvalenzen, Restaffinitäten, Nebervalenzen usw.

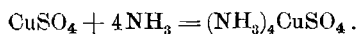
Auf Erörterungen über die Bedeutung der diesen Bezeichnungen innewohnenden Begriffe im einzelnen einzugehen, würde uns zu weit führen. In bezug auf die in der Chemie jetzt aktuell gewordene Frage nach der Natur der Supplementärvalenzen sei aber bemerkt, daß bei der Einführung der die Supplementärvalenzen umschreibenden Begriffe manchmal etwas zu wenig berücksichtigt worden ist, daß die Annahme solcher neuer Affinitätswirkungen nur dann als berechtigt bezeichnet werden kann, wenn sich dadurch eine große Anzahl der auf Grund der gewöhnlichen Valenzlehre nicht zu ordnenden Tatsachen einheitlich zusammenfassen lassen. Da aber, rein chemisch betrachtet, die Valenzlehre, und deshalb auch eine erweiterte Valenzlehre, nichts anderes als ein theoretisches Band zwischen den Konstitutions- und Konfigurationsbildern der chemischen Verbindungen darstellen soll, so muß sich eine Ergänzung der Valenzlehre in erster Linie an möglichst einwandfrei begründete Konstitutions- und Konfigurationsvorstellungen anschließen. Die der Weiterentwicklung der Valenzlehre als Basis dienende Forschung hat sich somit zunächst mit der Konstitution und der Konfiguration von Ver-

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg am 8. Juni 1906.

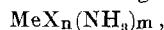
bindungen, die eine Erweiterung der Lehre als notwendig erscheinen lassen, zu beschäftigen. In welcher Weisedann die Konstitutionsformeln valenzchemisch zu interpretieren sind, ist eine zweite, davon getrennte Frage, deren Lösung mit dem Stand der Konstitutionsforschung und unter dem Einfluß von Erscheinungen aus anderen Gebieten, die gleichzeitig berücksichtigt werden müssen, verschiedene Gestalt annehmen kann. Nur ist daran festzuhalten, daß Anschauungen über die Valenz, die aus Erscheinungen abgeleitet werden, die nicht der Konstitutions- und Konfigurationslehre angehören, mit den aus den Konstitutions- und Konfigurationsbildern entwickelten vereinbar sein müssen.

Wenn wir daher im folgenden einige Fragen erörtern wollen, welche die Weiterentwicklung der Valenzlehre betreffen, so müssen wir uns in erster Linie über die Verbindungen orientieren, deren Konstitutionsformeln sich mit dem geläufigen Valenzbegriff nicht vereinigen lassen. Die meisten dieser Verbindungen gehören zur Gruppe der Molekülverbindungen, so genannt, weil ein Charakteristikum derselben ihre Entstehung durch Zusammentritt von zwei oder mehreren einfachen Molekülen ist. Noch zweckmäßiger bezeichnet man die Molekülverbindungen als Verbindungen höherer Ordnung. Unter Berücksichtigung der an ihrer Bildung beteiligten Molekülkomponenten kann man dieselben in Untergruppen einteilen, von denen die wichtigsten die Metallammoniake, die Hydrate, die Doppelsalze und die komplexen Säuren sind. Von diesen verschiedenen Untergruppen eignen sich infolge ihrer Beständigkeit und ihrer Eigenschaften die Metallammoniake ganz besonders zur Lösung von Konstitutionsfragen, und wir werden dieselben deshalb als Ausgangspunkt für unsere Entwicklungen wählen.

Unter Metallammoniak oder Metalliken, wie sie in abgekürzter Form auch bezeichnet werden, sind Verbindungen zu verstehen, welche sich durch Addition von Ammoniak an Metallsalze bilden, z. B.:



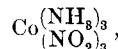
Die Zahl der dargestellten Verbindungen dieser Art ist sehr groß; ich schätze die reinen Metallammoniake, die wir in der allgemeinen Formel:



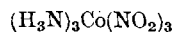
zusammenfassen können, auf etwa 1700. Berücksichtigt man jedoch, daß sich die verschiedensten Amine und auch andere Ammoniakderivate an der Bildung von solchen Verbindungen beteiligen können, so wächst diese Zahl mindestens auf das Doppelte, wahrscheinlich aber fast auf das Dreifache. Nicht allen Metallammoniakverbindungen kommt für die Frage nach der Konstitution der Molekülverbindungen dieselbe Bedeutung zu, da sich für Konstitutionsbestimmungen nur diejenigen eignen, deren Molekülbau durch große Beständigkeit ausgezeichnet ist. Am zweckdienlichsten haben sich hierzu die Ammoniakadditionsprodukte der Kobalt-, Chrom- und Platinsalze erwiesen.

Gehen wir z. B. vom Kobaltinitrit $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$ aus, so finden wir, daß eine Verbindung desselben mit Ammoniak bekannt ist, die der Formel $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3$ entspricht. Diese Verbindung ist zunächst dadurch charakterisiert, daß die drei Nitritgruppen

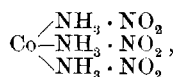
keine der Eigenschaften besitzen, die ionisierbaren Nitritresten zukommen müssen. So werden sie z. B. durch schwache Säuren nicht als salpetrige Säure abgeschieden, wie sich schon daraus ergibt, daß man die Verbindung aus essigsäurehaltigem Wasser umkristallisieren kann. Die Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung hat ferner gezeigt, daß die Verbindung nicht in Ionen gespalten ist, denn man findet das der Formel:



entsprechende normale Molekulargewicht, und endlich zeigt auch die elektrolytische Leitfähigkeit, die nahezu gleich Null ist, daß in wässriger Lösung keine elektrolytische Dissoziation eintritt. Diese Tatsachen finden strukturell nur dann einen befriedigenden Ausdruck, wenn man annimmt, daß die drei Nitritgruppen in direkter Bindung mit dem Kobaltatom stehen. Das Strukturbild wird somit folgendermaßen zu schreiben sein:



denn, wenn die NH_3 -Moleküle die Bindung der NO_2 -Reste vermitteln:

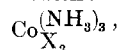


so hätten wir ammoniumsalzartige Verbindungen, deren Eigenschaften ganz andere sein müßten.

Auf die Frage nach der Bindungsweise der Ammoniakgruppen geben uns die Eigenschaften der Verbindung folgenden Aufschluß.

a) Die Bindung der drei Ammoniakmoleküle kann nicht durch die Vermittlung der NO_2 -Reste erfolgen, denn diese NO_2 -Gruppen können durch andere Säurereste ersetzt werden, ohne daß sich das Ammoniak in irgend einer Weise an der Reaktion beteiligt. Ammoniak- und Nitritreste müssen somit unabhängig voneinander gebunden sein.

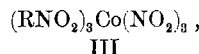
b) Die Ammoniakmoleküle müssen mit dem Kobaltatom in näherer Bindung stehen, denn bei allen Umsetzungen, selbst bei solchen, in denen alle anderen Gruppen in Mitleidenschaft gezogen werden; so z. B. bei der Einwirkung konz. Säuren, bleiben dieselben stets mit dem Kobaltatom verbunden. Und auch in den Derivaten:



in denen sich die X infolge elektrolytischer Dissoziation leicht vom Kobaltatom trennen, bleiben die Ammoniake stets mit demselben verbunden, indem komplexe Kobaltammoniakradikale als positive Ionen auftreten.

c) Man kann ferner nachweisen, daß die drei Ammoniakmoleküle des Trinitritotriamminkobalts unabhängig voneinander an das Kobaltatom gebunden sein müssen. Dies ergibt sich aus der Möglichkeit, entweder ein, zwei oder auch alle drei Ammoniake durch andere Molekülkomponenten zu ersetzen.

So kennt man z. B. folgende Verbindungen:

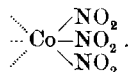


III

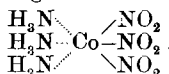
¹⁾ en = Äthylendiamin.

und da in den Verbindungen I und III, in denen Ammoniak durch Alkalinitrit ersetzt ist, keine der Nitritgruppen ionisierbar ist, so muß man annehmen, daß sie sämtlich in direkter Bindung mit dem Kobaltatom stehen, was notwendigerweise dazu führt, auch für die einzelnen Ammoniakmoleküle eine direkte Bindung an das Kobaltatom anzunehmen.

Zahlreiche Beziehungen des Trinitritotriamminkobalts zu Verbindungen der Kobaltammoniakreihe und zu den Komplexsalzen des Kobalts bestätigen die hier auf Grund möglichst einfacher und einwandfreier Schlüsse entwickelte Auffassung und führen allgemein zur Annahme, daß dem Kobaltatom im Kobaltinitrit noch drei wohlcharakterisierte Affinitätswirkungen zur Verfügung stehen, welche es befähigen, drei Atomgruppen in stabiler Bindung zu ketten. Dies können wir durch folgende Formulierungsweise ausdrücken:



Daß in den Fällen, in denen durch diese Affinitätswirkungen Ammoniakmoleküle gekettet werden, der Stickstoff des Ammoniaks die Bindung mit dem Kobalt vermittelt, ergibt sich aus der Möglichkeit, in Metallammoniake an Stelle des Ammoniaks auch tertiäre Amine, wie z. B. Pyridin, für die eine andere Bindungsweise als die an Stickstoff ausgeschlossen ist, einzuführen. Die Formel des Trinitritotriamminkobalts muß somit strukturell folgendermaßen aufgelöst werden:



Die am Kobaltinitrit noch zur Verfügung stehenden drei Affinitäten können die verschiedenartigsten Moleküle ketten, wodurch sich eine große Mannigfaltigkeit von Verbindungen ergibt, die sich alle auf die allgemeine Formel:



zurückführen lassen. In allen diesen Verbindungen befinden sich die drei Gruppen A in nichtionogener Bindung, so daß im Sinne der Ionentheorie komplexe Verbindungen vorliegen.

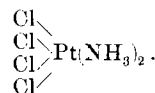
Von den gewöhnlichen Valenzen sind die neuen Affinitätswirkungen darum als verschieden zu betrachten, weil sie keine einwertigen Gruppen zu binden vermögen, sondern nur Gruppen, die nach den üblichen Valenzvorstellungen als gesättigt angesehen werden, d. h. nullwertig sind.

Man wird deshalb die neuen Valenzen auch im Namen unterscheiden müssen, wenigstens so lange, als keine Grundlage für eine einheitliche Auffassung der verschiedenen Valenzen gefunden ist; ich habe vorgeschlagen, sie zum Unterschied von den gewöhnlichen Valenzen, die als Hauptvalenzen bezeichnet werden, Nebenvalenzen zu nennen.

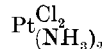
Für die Weiterentwicklung der Valenzlehre ergibt sich somit aus den für die erörterten Kobaltverbindungen abgeleiteten Konstitutionsformeln die wichtige Schlussfolgerung, daß dem Kobaltatom die Fähigkeit zukommt, mehr Wertigkeiten zu betätigen, als durch den Grenzwert der gewöhnlichen Valenz angegeben wird, und daß die neu hinzugekommenen Wertigkeiten von den gewöhnlichen verschieden sind.

Das Kobalt in seinen dreiwertigen Salzen stellt nun aber in dieser Hinsicht nicht etwa einen Ausnahmefall dar, sondern Nebenvalenzen lassen sich noch an zahlreichen anderen Elementen nachweisen. In einwandfreier Weise läßt sich dies z. B. für das zweiwertige Platin am Chlorid und Bromid, für das Palladium am Chlorid, für das Gold am Chlorür, für das vierwertige Platin am Platintetrachlorid zeigen usw. Ich möchte jedoch der Kürze halber nur noch ein Beispiel erläutern, nämlich das Platintetrachlorid PtCl_4 .

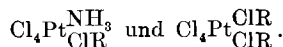
Platinchlorid addiert zwei Moleküle Ammoniak unter Bildung von $\text{Cl}_4\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$. Diese Verbindung zeigt nun folgendes charakteristische Verhalten. Das Chlor tritt selbst beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nicht in Form von Chlorwasserstoff aus, und aus der Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit der wässrigen Lösung der Verbindung, die einen von null nur wenig verschiedenen Wert ergab, folgt, daß sich kein Chloratom in ionisiertem Zustande befinden kann. Wir müssen deshalb schließen, daß sich die vier Chloratome in direkter Bindung mit dem Platinatom befinden. Die Formel ist also zunächst folgendermaßen aufzulösen:



Aber auch die beiden Ammoniakmoleküle müssen an das Platinatom gebunden sein, denn die Chloratome lassen sich aus dem Molekül entfernen, ohne daß Ammoniak austritt. So kann man z. B. durch Reduktionsmittel zu

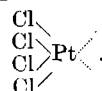


gelangen und aus letzterem durch Silbernitrat die Verbindung $(\text{H}_3\text{N})_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ darstellen. Außerdem kann man noch zeigen, daß die Ammoniakmoleküle unabhängig voneinander an Platin gebunden sind, denn man kann sie einzeln durch andere Moleküle ersetzen, so z. B. durch Moleküle von Chloriden:

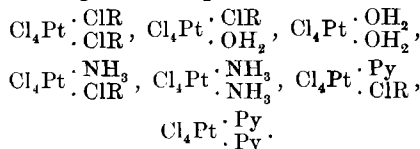


Da die Chloratome der eingetretenen Chloridmoleküle in wässriger Lösung mit dem Platin zu komplexen Ionen vereinigt bleiben, so wird die in bezug auf die Bindung des Ammoniaks an Platin abgeleitete Folgerung noch wesentlich unterstützt.

Wir werden deshalb zur Annahme geführt, daß am Platin des Platinchlorids noch zwei ungesättigte Nebenvalenzen vorhanden sind, was wir durch folgende Formulierung ausdrücken können:



Auch in diesem Falle können die beiden Nebenvalenzen die verschiedenartigsten Moleküle binden, wie aus folgenden Beispielen zu ersehen ist:



Anzuschließen ist noch, daß die Chloratome in diesen Verbindungen durch die verschiedensten anderen einwertigen Säurereste, wie NO_2 , CN , Br , J usw. teilweise oder ganz substituiert werden können. Aus diesen wenigen Andeutungen ist ersichtlich, welche Mannigfaltigkeit von Verbindungen sich auf die Typenformel:

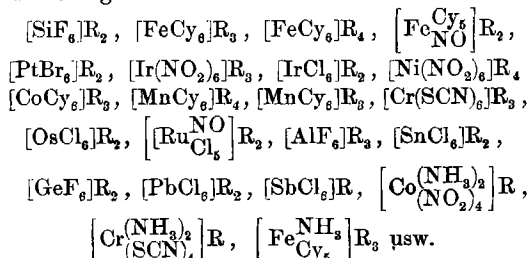


zurückführen lassen.

Die soeben gegebenen Entwicklungen, die wir an zahlreichen Beispielen vermehren könnten, dürften genügen, um die Richtigkeit des Satzes zu beweisen, daß an zahlreichen Elementaratomen neben den Hauptvalenzen noch Nebenvalenzen anzunehmen sind.

Nachdem damit der Begriff der Nebenvalenzen festgelegt erscheint, gehen wir zur Entwicklung eines zweiten Begriffes über, demjenigen der Koordinationszahl.

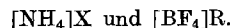
Vergleichen wir die aus CoX_3 und PtX_4 durch Addition von Ammoniak, Chloriden usw. entstehenden Verbindungen, so fällt zunächst auf, daß die Grenze, bis zu der sich der Anlagerungsprozeß vollzieht, in beiden Fällen dann erreicht ist, wenn sechs Gruppen in direkter Bindung mit dem Zentrumatome stehen. Diese Erscheinung wird noch auffälliger, wenn wir nicht nur die beiden eingehender erläuterten Fälle, sondern auch noch andere berücksichtigen. Dann zeigt es sich, daß diese Grenzzahl sechs der Komplexbildung außerordentlich häufig ist und bei den verschiedensten Elementen wiederkehrt. Folgende Zusammenstellung kann zur Illustration des Gesagten dienen.



Auf Grund dieses zahlreichen Materials müssen wir zur Ansicht kommen, daß der Grenzzahl der Komplexbildung eine tiefere, im Wesen der Atome begründete Bedeutung zukomme. Dieser Bedeutung entsprechend hat die Grenzzahl einen besonderen Namen erhalten: Koordinationszahl. Die Koordinationszahl gibt somit die Maximalzahl der Atome und Gruppen an, die mit einem als Zentrum eines komplexen Radikals wirkenden Atome in direkter Bindung stehen können, oder: sie gibt die Anzahl der Atome und Gruppen an, die sich unter direkter Bindung mit einem Atom zu komplexen Radikalen koordinieren können. Die vergleichende Untersuchung zahlreicher Verbindungen lehrt, daß diese Zahl bei den meisten Elementen übereinstimmt und gleich sechs ist.

Auf die Frage, welche theoretische Bedeutung der Koordinationszahl zukommt, ist als nächstliegende Antwort die Annahme zu bezeichnen, daß es sich um eine Raumzahl handle, so daß hiernach die Koordinationszahl ausdrücken würde, wieviel Atome in der dem Zentrumatome zunächst

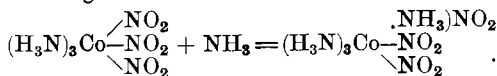
gelegenen Raumzone oder Raumsphäre Platz finden können. Diese Auffassung stützt sich zunächst auf die Übereinstimmung des Wertes der Koordinationszahl bei den verschiedensten Elementen. Diese Übereinstimmung schließt die Annahme, daß als Ursache der Koordinationszahl die Erschöpfung der Affinitätswirkung anzusehen sei, aus, da eine solche Ursache jedenfalls bei den verschiedenen Elementen ganz verschiedene Zahlenwerte ergeben würde. Ferner findet unsere Auffassung von der Koordinationszahl als Raumzahl eine wesentliche Stütze in der Tatsache, daß einige Elemente der ersten kleinen Periode des natürlichen Systems, nämlich Kohlenstoff, Stickstoff und Bor, entsprechend ihren viel kleineren Atomvolumen, auch eine niedrigere Koordinationszahl zeigen. Die Koordinationszahl dieser Elemente ist gleich vier, denn unter den so außerordentlich zahlreichen Kohlenstoffverbindungen findet sich nicht eine, in der mehr als vier andere Atome in direkter Bindung mit einem Kohlenstoffatom stehen, und die beiden anderen Elemente: Stickstoff und Bor, zeichnen sich bekanntlich durch ihre Fähigkeit zur Bildung komplexer Radikale MA_4 aus, wofür die Ammoniumsalze und die Borfluorwasserstoffsäure und ihre Salze Beispiele sind:



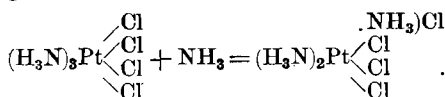
Einen unanfechtbaren Beweis für die Auffassung der Koordinationszahl als Raumzahl zu liefern, liegt aber jedenfalls noch nicht im Bereich der Möglichkeit. Ich lege einem solchen Beweis auch keine große Wichtigkeit bei, denn beim Begriff der Koordinationszahl wird das Hauptgewicht stets auf den Nachweis zu legen sein, daß für die direkte Bindung zwischen den Elementaratomen eine zahlenmäßig ausdrückbare Grenze besteht, die nicht überschritten wird. Als Ergebnis der bisherigen Forschung können wir festhalten, daß diese Grenze bei einigen wenigen Elementen (B, C, N) gleich vier, und bei den anderen meisten Elementen gleich sechs ist. Wir schließen damit unsere Betrachtungen über die Koordinationszahl ab und wenden uns zur Erläuterung eines weiteren neuen Begriffes, den wir als „indirekte Bindung“ bezeichnen wollen.

Die in den bisherigen Entwicklungen berücksichtigten Verbindungen können wir als Anlagerungsverbindungen zusammenfassen. Neben diesen besteht aber noch eine große Klasse anorganischer Verbindungen, bei deren Bildung wesentlich andere Erscheinungen zu beobachten sind. Gehen wir z. B. vom Triamintrinitrokobalt aus, dessen Konstitution wir schon eingehend erläutert haben, und lassen wir auf dasselbe Ammoniak einwirken, so erhalten wir eine Tetramminverbindung: $\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_4$. Die Untersuchung dieses Tetramminsalzes zeigt nun, daß die Aufnahme des vierten Ammoniakmoleküls eine tiefgreifende Veränderung in der Funktion einer der drei Nitritgruppen hervorgebracht hat. Während sich nämlich in der Triaminverbindung sämtliche Nitritgruppen in nichtionogener (undissozierbarer) Bindung befinden, enthält das Tetramminsalz eine dissoziierbare Nitritgruppe, die in ihren Eigenschaften den Nitritresten von Alkalinitriten entspricht, was sich z. B. schon dadurch bemerkbar macht, daß sie durch verdünnte schwache Säuren als salpetrige Säure ausgeschieden wird. Durch den Hinzutritt des vierten Ammoniakmoleküls muß somit ein Bindungs-

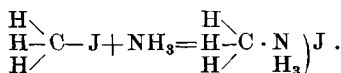
wechsel der betreffenden Nitritgruppe eingetreten sein. Dieser Bindungswechsel kann aber nur dadurch erfolgt sein, daß sich das Ammoniakmolekül zwischen die vorher direkt verbundenen Radikale Co und NO₂ eingeschoben hat, im Sinne folgender Formulierung:



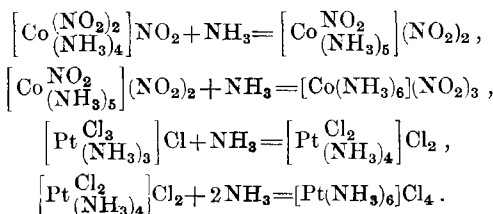
Ähnliches, wie beim Trinitritotriamminkobalt, beobachtet man in zahlreichen anderen Fällen, so z. B. auch beim Tetrachlorodiamminplatin. Von den vier in nicht ionisierbarer Bindung mit dem Platin stehenden Chloratomen dieser Verbindung erlangt eines infolge der Addition eines Ammoniakmoleküls ionogene Eigenschaften:



Die Annahme, daß bei der Bildung der eben erläuterten Verbindungen eine Einlagerung von Ammoniak zwischen Metall und Säurerest erfolge, findet eine wesentliche Stütze in der Übereinstimmung, welche zwischen diesen Additionsreaktionen und der Addition von Ammoniak an Jodmethyl besteht. Auch in letzterem Falle wird ein nicht ionisierbarer Säurerest infolge der Addition von Ammoniak ionisierbar, und als Ursache nimmt man allgemein an, daß sich das Ammoniakmolekül zwischen die ursprünglich direkt miteinander verbundenen Atome C und J einschlebe:



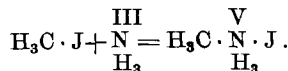
Die Einlagerung von Ammoniak beschränkt sich bei den anorganischen Verbindungen nicht auf die Bindung eines Säurerestes, sondern kann sich auf die Bindungen sämtlicher Säurereste erstrecken, so daß sich den Bildungsprozessen von Tetramminkobalt- und Triamminplatinsalzen diejenigen von Pentammin- und Hexamminkobalt-, und von Tetrammin- und Hexamminplatinsalzen anschließen:



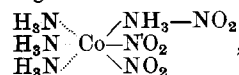
Mit dem Übergang sämtlicher Säurereste in sogenannte indirekte Bindung ist aber die Additionsfähigkeit für Ammoniak erschöpft, woraus sich ergibt, daß die Koordinationszahl auch die Grenze angibt, bis zu der die Komplexbildung bei den sogenannten „Einlagerungsverbindungen“ erfolgt.

Bei der Bildung von Methylammoniumjodid aus Jodmethyl und Ammoniak wird nach der gewöhnlichen Ammoniumtheorie angenommen, daß die Einschlebung des Ammoniaks zwischen Kohlenstoff und Jod eine Änderung der Valenz des Stickstoffs zur Folge habe. Man nimmt an, daß der Stickstoff fünfwertig werde, und das Jod infolge eines

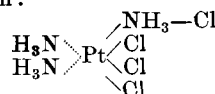
Bindungswechsels von Kohlenstoff zum Stickstoff wandere:



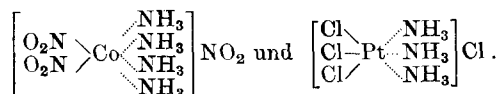
Bei der Übertragung dieser Anschauung auf die ganz analogen Verhältnisse bei anorganischen Verbindungen kommt man zu eigenartigen Folgerungen. Es müßte nämlich danach z. B. in den Dinitritotetramminkobaltsalzen ein Ammoniakmolekül in anderer Weise an Kobalt gebunden sein als die drei anderen:



und in den Trichlorotriamminplatinsalzen müßte ein Ammoniakmolekül in anderer Bindung stehen als die beiden anderen:



Für eine solche Annahme, deren Konsequenzen außerordentlich verwickelter Natur sind, und die eine fast unentwirrbare Mannigfaltigkeit von Isomerieerscheinungen ableiten läßt, bietet aber das Verhalten der anorganischen Verbindungen nicht den geringsten Anhaltspunkt, und solange dies nicht der Fall ist, wird man vorziehen, die Bindung sämtlicher Ammoniakmoleküle als gleichartig anzusehen, womit das Verhalten der Verbindungen in bester Übereinstimmung steht. Hiernach sind auch in den Einlagerungsverbindungen sämtliche Ammoniakmoleküle durch Nebervalenzen an das Zentralatom gebunden, was sich strukturell in folgender Weise darstellen läßt:

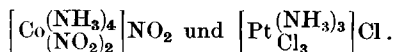


Durch diese Formulierung soll ausgedrückt werden, daß sämtliche Ammoniakmoleküle in gleicher Weise mit dem Zentralatom verbunden sind und daß sich die außerhalb der Klammer stehenden negativen Reste infolge der Zwischenlagerung von Ammoniak in einer speziellen Bindung befinden, die wir „indirekte Bindung“ nennen wollen.

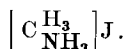
Dem Begriff der indirekten Bindung liegt die Annahme zugrunde, daß durch die Einschlebung des Ammoniaks zwischen direkt verbundene Atome zwar eine räumliche Entfernung der letzteren, aber keine unbedingte Auflösung des Valenzgleiches erfolgen muß. Valenzchemisch können die infolge der Einlagerung von Ammoniak in eine zweite Zone oder Sphäre gedrängten Gruppen NO₂ und Cl noch ebenso zum Zentralatom gehören wie vorher, nur daß sich ihre Bindungsstellen nicht mehr in der dem Zentralatom zunächst liegenden, sondern in einer durch Zwischenlagerung von Ammoniak davon getrennten Zone befinden.

Für die in indirekter Bindung befindlichen Gruppen ist charakteristisch, daß sie ausgeprägten ionogenen Charakter haben. Deshalb können nach den gewöhnlichen Methoden der Konstitutionsbestimmung die Bindungsstellen dieser indirekt geketteten Radikale nicht festgelegt werden, denn die betreffenden Methoden geben keinen Aufschluß

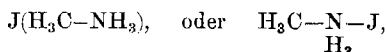
darüber, zu welchen speziellen Atomgruppen des Moleküls dissoziierende Radikale valenzchemisch gehören. Wenn wir in unseren Strukturformeln nur die tatsächlich nachweisbaren Atombeziehungen zum Ausdruck bringen wollen, die in den betrachteten Fällen dahin zusammengefaßt werden können, daß sich die dissoziierenden Gruppen mit einem komplexen Radikal in ionogener Bindung befinden, so können wir dies deshalb nur in der Weise tun, daß wir die elektrolytisch dissoziierenden Komponenten durch Klammern vom komplexen Radikal trennen. Die beiden Salze, an denen wir die Entwicklungen durchgeführt haben, werden folgendermaßen zu schreiben sein:



Es liegt nun auf der Hand, daß die soeben entwickelten Gesichtspunkte nicht nur für die Konstitution der anorganischen Verbindungen gelten, sondern auch auf diejenige der organischen übertragen werden müssen. Das Additionsprodukt von Ammoniak an Methyljodid ist demnach folgendermaßen zu formulieren:



Welche von den folgenden strukturellen Möglichkeiten dieser Formel:

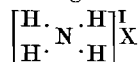


die größte Wahrscheinlichkeit hat, ist kaum zu entscheiden, jedenfalls ergeben die experimentellen Tatsachen bis jetzt keine Methode dafür.

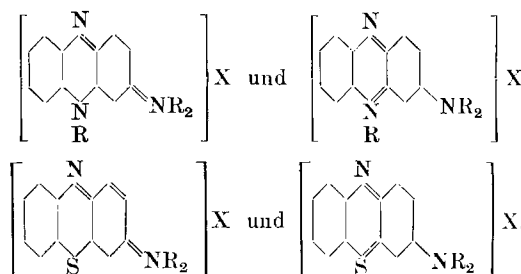
Es kann deshalb zweifelhaft erscheinen, ob die Fragestellung im Sinne der obigen strukturellen Auflösungen überhaupt berechtigt ist. Ich neige zur Ansicht, daß letzteres nicht der Fall ist. Wir können uns nämlich, da die Valenzeinheit nicht mehr als untrennbare Einzelkraft anzusprechen ist, sehr wohl denken, daß das Jodatome im Methylammoniumjodid etwa in folgender Weise gebunden sei. Entsprechend seiner in der Dissoziationsfähigkeit Ausdruck findenden Beweglichkeit kann es in bezug auf den Komplex $(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NH}_3)$ die verschiedensten Stellungen oder eine solche Stellung einnehmen, daß die Affinität, welche es absättigt, einem inneren Gleichgewichtszustand des Komplexes $(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NH}_3)$ entspricht, bei dem Teilbeträge der durch das Jod abgesättigten Affinität von den verschiedensten Atomen des Komplexes geliefert werden. Wir haben uns dann das Radikal $(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NH}_3)$ als Ganzes zu denken, in dem die Summe der an den verschiedenen Atomen noch wirksamen Affinitätsbeträge die Einwertigkeit desselben bewirken.

Was für das Methylammonium gilt, wird ebenso für das Ammonium selbst anzunehmen sein, was zu folgender Vorstellung führt. Das Ammonium ist ein komplexes Radikal NH_4 , in dem ein zentrales Stickstoffatom vier Wasserstoffatome, jedes mit gleichviel Affinität, bindet. An den einzelnen Atomen des Komplexes NH_4 sind noch bestimmte Affinitätsbeträge ungesättigt, deren Summe das ganze Radikal (NH_4) nach außen hin zur Wirkung bringt und dadurch einwertig wird. Strukturchemisch wird man

die Ammoniumsalze deshalb etwa durch ein Symbol der folgenden Art wiedergeben können.



Der an den obigen Beispielen entwickelte Begriff der indirekten Bindung scheint mir auch für die Behandlung anderer Fragen von ziemlich großer Tragweite werden zu können. Ich möchte nur kurz andeuten, welche Art von Problemen in Betracht kommen können. Es ist allgemein bekannt, daß die Frage, ob die Farbstoffe der Safranin- oder p-chinoide Struktur besitzen, emsig diskutiert wurde, aber nicht definitiv entschieden werden konnte. Und ebenso konnte bis jetzt die Frage nicht gelöst werden, ob die Farbstoffe der Methylenblaugruppe, Ammonium- oder Thioniumsalze sind. Schreiben wir aber die Formeln der betreffenden Verbindungen unter Berücksichtigung der für ionisierbare Gruppen oben entwickelten Gesichtspunkten, so erhalten wir folgende Formelbilder:



Aus diesen Formulierungen ersehen wir, daß der einzige Unterschied der Formeln im verschiedenen Ausgleich der inneren Valenzen der komplexen Radikale besteht. Daß aber der innere Affinitätsausgleich in solchen komplexen Molekülen sich durch gewöhnliche Valenzstriche kaum darstellen läßt, hat uns das berühmte Beispiel des Benzols gelehrt, und ich glaube deshalb, daß die weitere Untersuchung der Safranine, Thionine und analoger Verbindungen zum Resultate führen wird, daß unsere gewöhnlichen Valenzformeln für diese Verhältnisse keinen zweckentsprechenden, bildlichen Ausdruck geben können.

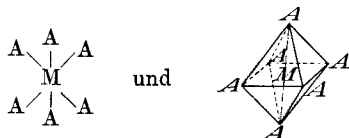
Den im obigen entwickelten Gesichtspunkt könnte man noch auf zahlreiche andere Fälle ausdehnen, was uns aber heute zu weit führen würde. Es genüge deshalb vorläufig, darauf hingewiesen zu haben, daß der Begriff der indirekten Bindung vielleicht dazu führen wird, die Fragestellung bei gewissen Konstitutionsproblemen der organischen Chemie in anderer Weise zu formulieren, als es bis jetzt der Fall war.

Noch kurz sei im Anschluß an die Betrachtungen über die indirekte Bindung erwähnt, daß bei anorganischen Salzen die indirekte Bindung nicht nur durch Einlagerung von Ammoniak-, sondern auch von Wassermolekülen erfolgen kann. Hierdurch kommen die kristallwasserhaltigen Salze, die Hydrate, in Parallele zu den Metallammoniak- und die Frage nach der Wertigkeit des Sauerstoffs in den Oxoniumsalzen in Beziehung zu den obigen Entwicklungen.

Als letztes Problem der Valenzfrage möge nun noch dasjenige nach der räumlichen Wirkungsweise

der verschiedenen Valenzkräfte erörtert werden. Dieses Problem darf um so mehr allgemeines Interesse beanspruchen, als es dazu führt, eine ganze Reihe anorganischer Isomerieerscheinungen durch räumliche Formeln zu interpretieren.

Wir haben gesehen, daß eine große Anzahl anorganischer Verbindungen komplexe Radikale MA_6 enthalten, in denen sämtliche Gruppen A mit dem Zentralatom M in direkter Bindung stehen. Man wird sich deshalb fragen müssen, in welcher Weise die sechs Gruppen A räumlich um das Zentratom angeordnet sind oder, im Sinne der Valenzlehre, nach welchen Raumrichtungen sich die sechs Affinitätswirkungen des Zentratoms betätigen. Für die Lagerung der sechs Gruppen sind hauptsächlich zwei Möglichkeiten zu unterscheiden, nämlich a) Lagerung der sechs Gruppen in einer Ebene mit dem Zentratom und b) symmetrische räumliche Lagerung um das Zentratom, wenn sich die sechs Gruppen in den Ecken eines Oktaeders befinden, dessen Mittelpunkt durch das Zentratom eingenommen wird. Diese Möglichkeiten werden durch folgende Figuren wiedergegeben:

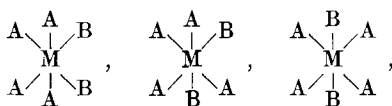


Zwischen diesen beiden Annahmen muß man auf Grund der bei gewissen Verbindungen mit komplexen Radikalen (MA_6) auftretenden Isomerieerscheinungen entscheiden können. Ersetzen wir eine der Gruppen A durch eine Gruppe B, so nimmt das komplexe Radikal die Formel

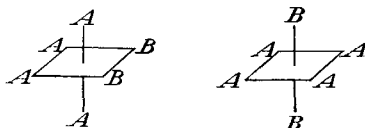


an. Weder das plane, noch das räumliche Schema läßt für solche Radikale Isomerien erwarten.

Substituieren wir dagegen zwei der Gruppen A durch zwei Gruppen B, so sind bei Annahme der planen Formel folgende drei isomeren Formen vor auszusehen:



die den drei Disubstitutionsprodukten des Benzols entsprechen. Auf Grund des Oktaederschemas sind dagegen nur zwei Isomeriemöglichkeiten vorhanden, nämlich die folgenden:

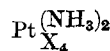


Bei der Untersuchung von Verbindungen mit komplexen Radikalen:



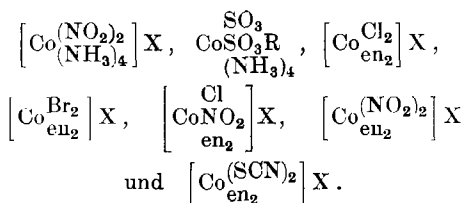
konnten bis jetzt in keinem Falle drei Isomeren aufgefunden werden, dagegen ist an zahlreichen Beispielen gezeigt worden, daß zwei isomere Formen bestehen. Solche Isomeren sind bei den Verbindungen

von drei verschiedenen Elementen nachgewiesen worden, nämlich bei Platin-, Kobalt- und Chromsalzen. Beim Platin haben die Isomeren die allgemeine Formel:

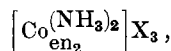


wobei Chlor, Brom und andere Säurereste an Stelle von X eingeführt werden können. Die isomeren Verbindungsreihen führen die Bezeichnungen: Platiniamin- und Platinisemidiaminsalze.

Sehr reichlich sind die bei den Kobaltsalzen aufgefundenen Isomeren; folgende Reihen sind in isomeren Formen bekannt:

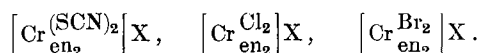


In letzter Zeit haben wir auch zwei isomere Hexaminsalzreihen des Kobalts darstellen können, die der Formel:



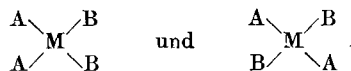
entsprechen.

Beim Chrom kennt man folgende isomeren Reihen:

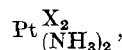


Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse müssen wir die Oktaederformel als die den Verhältnissen am besten Rechnung tragende Vorstellung bezeichnen. Es sei noch hinzugefügt, daß man aus bestimmten Beziehungen der Verbindungen zueinander für die Isomeren die entsprechenden Raumformeln ableiten kann.

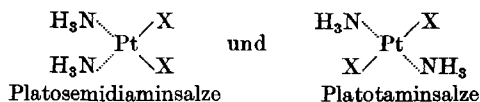
Neben den koordinativ gesättigten Verbindungen mit komplexen Radikalen kennt man zahlreiche koordinativ ungesättigte Verbindungen. Unter diesen spielen die Verbindungen mit komplexen Radikalen MA_4 eine hervorragende Rolle. Die oktaedrische Anordnung der sechs Radikale in komplexen MA_6 läßt voraussehen, daß in den zugehörigen Verbindungen mit Komplexen MA_4 , die vier Gruppen A in der Ebene um das Zentratom angeordnet sein werden. Auch diese Auffassung hat durch die Untersuchung der Isomerieverhältnisse eine sehr ausgedehnte Bestätigung erfahren. Die ebene Anordnung läßt nämlich bei Substitution von zwei A durch zwei B folgende beiden Isomeriemöglichkeiten voraussehen:



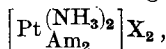
Die Existenz der diesen Formeln entsprechenden Isomeren konnte bei Verbindungen des zweiwertigen Platins in zahlreichen Fällen nachgewiesen werden, so z. B. bei Verbindungen:



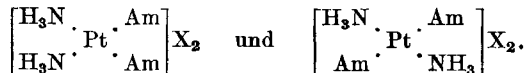
die in Form der Platosemidiamin- und der Platosaminsalze bekannt sind:



und bei zahlreichen Verbindungen:



wobei Am ein Amin bedeutet:



Ist die räumliche Koordinationszahl gleich vier, so wird die Anordnung der Radikale eine tetraedrische sein, was im besonderen bei Kohlenstoffverbindungen der Fall ist, und höchst wahrscheinlich auch für die Stickstoff- und Borverbindungen Gültigkeit hat.

Hiermit mögen unsere heutigen Betrachtungen über die Valenzfrage abgebrochen werden. Das Valenzproblem ist so weitschichtig, daß nur einige wenige Gesichtspunkte etwas genauer präzisiert werden konnten. Immerhin darf ich vielleicht hoffen, in den kurzen Entwicklungen gezeigt zu haben, daß auf anorganischem und organischem Gebiete zahlreiche neue Tatsachen vorliegen, die zum Teil eine Erweiterung der Valenzlehre und zum Teil eine veränderte Fragestellung der noch ungelösten Valenzprobleme notwendig erscheinen lassen.

Zürich, Juni 1906.

Diskussion:

Jordis: Die Wernerschen Anschauungen gestatten vielleicht noch eine Konsequenz. Bei Bildung der komplexen Metallsalze ist der Vorgang im Grunde der, daß ein Stoff in eine neue Umgebung gebracht wird und nun aus dieser einzelne Bestandteile in sich aufnimmt, eventuell unter Abgabe anderer, die er hatte. Im Falle der genannten Salze, die ja Kristalloide sind, kann man durch Kristallisation feststellen, was man in der Lösung hat, und durch physikalisch-chemische u. a. Messungen, die Dissoziation, Hydrolyse usw. Nehmen wir nun aber an, der Stoff sei kein Kristalloid, sondern amorph, man bringe ihn dann in die fremde Umgebung, so wird er daraus ebenfalls einzelne Bestandteile in sich aufnehmen, Dissoziation, Hydrolyse usw. erleiden, aber es werden uns die Mittel fehlen, die Bestandteile einzeln zu unterscheiden, weil sie weder durch Kristallisation, noch durch die üblichen Maßmethoden nachgewiesen werden können.

Der angenommene Fall liegt nun vor, wenn ein Kolloid (Gel oder Sol) in eine andere Umgebung gelangt. Die Vorgänge treten ein, man kann sie aber nicht einzeln unterscheiden, weil die Methoden versagen. Ihr Ergebnis ist aber eine Absorptionsercheinung. Vielleicht, daß man aus den Wernerschen Anschauungen heraus für diese Erscheinungen wenigstens eine Arbeitshypothese ableiten kann.

H. Großmann - Berlin macht unter vollster Anerkennung der Wernerschen Theorie, die als eine Arbeitshypothese ersten Ranges für die anorganische Chemie gewirkt hat, darauf aufmerksam, daß das Gebiet der Hydrate sich zurzeit doch noch nicht zwanglos derselben einfügt.

Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1905.

Von Dr. EMIL ABEL.

(Eingeg. d. 21./4. 1906.)

Der diesjährige Rückblick soll nur ein ungefähres Bild der Arbeit geben, die auf dem Gebiete der theoretischen Elektrochemie im abgelaufenen Kalenderjahre geleistet wurde. Mehrfach bewährter Übung folgend, soll auch heuer die Übersicht möglichst unter dem Gesichtspunkte einer Zweiteilung erfolgen, je nachdem die einzelnen Publikationen die Vorgänge im Innern des Elektrolyten oder an den Elektroden betreffen. Vorausgeschickt aber seien zunächst jene Untersuchungen, die in den weiten und an Bedeutung stetig zunehmenden Kreis nichtwässriger Lösungen fallen, und dann weiterhin einige Arbeitsgruppen, deren gemeinschaftlicher Inhalt eine gesonderte Zusammenfassung rechtfertigen dürfte.

Jedes Lösungsmittel, an das die physikalische Chemie erneut herantritt, erfordert eine doppelte Fragestellung, die Frage nach den in physikalisch-chemischer Beziehung charakteristischen Konstanten und Eigenschaften des Lösungsmittels selbst, und die Frage nach dem Verhalten der in demselben gelösten Körper. In ersterer Hinsicht verdient in der Regel die Dielektrizitätskonstante besondere Beachtung, da in ihr ein gewisser, allerdings noch nicht völlig geklärter Parallelismus zum Dissoziationsvermögen gewöhnlich zum Ausdruck kommt. J. H. Mathews¹⁾ hat in Weiterführung einzelner, bereits in den Vorjahren referierter Arbeiten die Bestimmung dieser Größe für eine beträchtliche Reihe von Solvenzien unternommen, die bisherige sehr umfangreiche Literatur auf diesem Gebiete mit großer Vollständigkeit zusammengestellt und an der Hand dieses beträchtlichen Materials die Beziehungen zwischen elektrischem Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante und chemischer Aktivität einiger Flüssigkeiten diskutiert, ohne jedoch zu befriedigend durchsichtigen Resultaten gelangt zu sein. Über eine einfache, theoretisch unter gewissen Annahmen plausible Beziehung zwischen dem Ausmaße der elektrolytischen Dissoziation in verschiedenen Medien und deren Dielektrizitätskonstanten vergleiche man eine kurze Notiz E. Baur's²⁾; eine experimentelle Prüfung liegt in ausreichendem Maße noch nicht vor. G. Bruni und A. Manuelli³⁾ lenken die Aufmerksamkeit auf Äthylencyanid als Lösungsmittel, das eine ganz ungewöhnlich große molekulare Gefrierpunktniedrigung und demgemäß eine auffallend kleine molekulare Schmelzwärme aufweist. OH- und NH₂-haltige Stoffe sind, in ihm gelöst, polymerisiert, Salze, wie KJ und ähnliche hingegen stark dissoziiert. Dieselben Autoren⁴⁾ berichten über „hydrolytische“ Spaltungen in nichtwässrigen Lösungen, also über Dissociationen von gelösten Stoffen unter Beteiligung des Lösungsmittels; ein Beispiel einer solchen, hier „amidoly-

¹⁾ The Journ. of Phys. Chem. **9**, 641 (1905).

²⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 936 (1905).

³⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 860 (1905).

⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 554 (1905).