

## Koordinationstheoretische Untersuchungen und Ziele.

Von Prof. Dr. P. PFEIFFER, Bonn.

Vorgetragen auf der Jahrhundertfeier von A. Kekulé's Geburtstag am 7. September 1929 in Bonn.  
(Eingeg. 3. September 1929.)

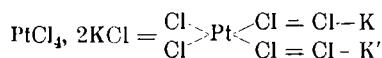
August Kekulé sagte in seiner Bonner Rektoratsrede am 18. Oktober 1877, also vor etwa 52 Jahren, wörtlich folgendes:

„Es muß angenommen werden, daß die zu einer Molekel vereinigten, also in bezug auf ihren Wert gesättigten Atome nicht nur aufeinander, sondern auch auf Atome benachbarter Moleküle Anziehung ausüben, und daß so eine Molekularattraktion zustande kommt, die durch die Anziehung der Einzelatome veranlaßt und demnach durch deren Qualität bedingt ist. Nur so erklärt sich der Vorgang bei chemischen Zersetzung, und die Existenz jener endlosen Anzahl komplizierterer Dinge, die man als Molekularadditionen oder als Moleküle höherer Ordnung auffaßt.“

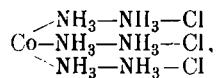
Damit hatte der Begründer der Valenzlehre, also der Systematik der Verbindungen erster Ordnung, schon 1877 den Begriff der Verbindungen höherer Ordnung, der sogenannten Molekülverbindungen, zu denen u. a. die Hydrate, Metallammoniaksalze, Doppelsalze, Heteropolysäuren, Chinhydrene, die Vereinigungen der Nitrokörper mit Phenolen und Aminen, zahlreiche Arzneimittelkombinationen usw. gehören, klar erfaßt, auch hatte er schon die theoretischen Grundlagen dieser großen Verbindungsklasse angedeutet. In der folgenden Zeit waren aber die wissenschaftlichen Chemiker so stark mit dem Ausbau der Kekuléschen Valenzlehre, vor allem mit der Darstellung und Systematik der so außerordentlich zahlreichen organischen Verbindungen beschäftigt, daß für die Untersuchung der zunächst weniger wichtigen Molekülverbindungen kaum Zeit übrig blieb, und sie notgedrungen ein Aschenbrödelsein führen mußten.

Nur wenige Forscher wagten sich auf dieses Gebiet, fanden aber bei der „rein organischen“ Orientierung der meisten damaligen Fachgenossen nicht viel Anklang. Das mag auch daran gelegen haben, daß in ihren Arbeiten ein umfassender Gesichtspunkt im allgemeinen fehlte. Die einzelnen Klassen der Molekülverbindungen wurden meist als gesonderte Gebiete behaupdet, wobei immer und immer wieder der Versuch zum Durchbruch kam, ihre Zusammensetzung und Eigenschaften unter Benutzung geläufiger Begriffe der organischen Chemie zu erklären, wodurch ihre von Kekulé schon klar erkannte Sonderstellung ganz verwischt und ihre konstitutionelle Aufklärung eher gehindert als gefördert wurde.

So übernahm man aus der organischen Chemie den Begriff der Doppelbindung und schrieb das Kaliumplatinchlorid folgendermaßen:

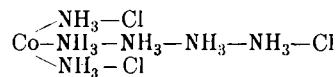


wobei man übersah, daß dieses Salz keine Eigenschaften zeigt, die auf das Vorhandensein einer ungesättigten Doppelbindung hinweisen. So verwandte man zur Formulierung der Metallammoniaksalze die Kettenformeln der organischen Chemie und gab dem Hexammincobaltichlorid  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  zunächst die symmetrische Formel:



die man später, um die Beziehungen zu den Chloropentammin- und Dichlorotetramminsalzen klarer zum

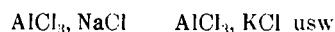
Ausdruck bringen zu können, in die weniger symmetrische Formel:



umänderte; irgendein Beweis für das Vorhandensein von Ammoniakketten ließ sich aber nicht erbringen.

Ähnlich verfuhr man bei den übrigen Klassen der Molekülverbindungen, bis sich schließlich herausstellte, daß der eingeschlagene Weg prinzipiell falsch war, man also versuchen mußte, die Molekülverbindungen ohne die Krücken der Valenzlehre aus sich selbst heraus zu erklären.

Kein Geringerer als Mendeleeff hat diesen Weg zuerst versucht. In seinem 1891 in deutscher Sprache erschienenen Lehrbuch „Grundlagen der Chemie“, das außerordentlich anregend geschrieben ist, weist er mit aller Deutlichkeit darauf hin, daß Metallammoniaksalze, Hydrate und Doppelsalze konstitutionell zusammengehören; ja, er delint seine Betrachtungen schon auf Legierungen und Lösungen aus, ein sicherlich sehr kühner Schritt. Sein Ziel, Ordnung auf dem Gebiete der Molekülverbindungen zu schaffen, erreichte er aber nicht, trotz mancher bewundernswerter Einzelleistungen, zu denen ich z. B. seine Theorie der polymeren Metallhalogenide rechne, die nach ihm zu den Doppelhalogeniden gehören, so daß z. B.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  als Doppelchlorid  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$  den Doppelchloriden



an die Seite zu stellen ist.

Mendeleeffs Mißerfolg auf diesem Gebiet röhrt m. E. daher, daß er sich nicht dazu entschließen konnte, für die Verbindungen erster Ordnung die Kekulésche Valenzlehre als richtig anzuerkennen, um so für die Formulierung der Molekülverbindungen eine feste, tragbare Grundlage zu erhalten, daß er ferner den van't Hoff'schen stereochemischen Anschauungen und der Arrhenius'schen Dissoziationstheorie zum mindesten sehr skeptisch gegenüberstand.

Es ist das große Verdienst Alfred Werners, die lang gesuchte Lösung des Problems gefunden zu haben. Im Jahre 1892 hielt der junge Zürcher Privatdozent eine Vorlesung, in der er u. a. auch kompliziertere anorganische Verbindungen behandelte, um so, wie er mir persönlich erzählte, gezwungen zu sein, sich in dieses ihm damals recht fernstehende Gebiet einzuarbeiten. Als er nun begann, die einschlägige Literatur zu studieren, kam er bald zu dem Ergebnis, daß keine bisher aufgestellte Theorie die Eigenschaften und Isomerieerscheinungen der anorganischen Molekülverbindungen einwandfrei erklärte. Wir wissen aus Werner's eigenem Munde, daß ihm die Erleuchtung über den wahren Aufbau der Molekülverbindungen blitzartig kam. Morgens um 2 Uhr schreckte er aus dem Schlaf auf; die von ihm schon lang gesuchte Lösung hatte sich eingestellt. Er erhob sich sofort vom Lager, und abends um 5 Uhr war die Koordinationslehre in ihren wesentlichsten Zügen abgeschlossen.

Im Mittelpunkt der Werner'schen Koordinationslehre stehen die Begriffe Nebenvalenz und Koordinationszahl. In Übereinstimmung mit den Ansichten Kekulés sind nach Werner die Moleküle

keine gesättigten Gebilde, sie haben an den einzelnen Atomen noch Kräfte zur Verfügung — Werner nennt sie Nebenvalenzkräfte — durch welche sie befähigt sind, sich mit ihresgleichen oder mit Molekülen anderer Art zu Molekülen höherer Ordnung zu vereinigen. Die Nebenvalenzkräfte wirken also nach Werner wie die Hauptvalenzkräfte von Atom zu Atom. Über ihre Natur ist man auch heute noch nicht zu einer abgeschlossenen Ansicht gelangt. So viel ist jedenfalls sicher, daß sie nicht prinzipiell verschieden von den Hauptvalenzkräften sind, daß sie den Übergang von den Hauptvalenzkräften zu den sogenannten van der Waalschen Kräften bilden. Ob es mit Hilfe der modernen elektronentheoretischen Auffassung gelingt, eine brauchbare Theorie der Nebenvalenzkräfte zu entwickeln, müssen wir der Zukunft überlassen. Sind wir heute doch nicht einmal in der Lage, eine klare Vorstellung von der Natur der homöopolaren Hauptvalenzbindung zu geben.

Wie aber auch die Natur der Nebenvalenzbindung beschaffen sei, wichtig ist die Tatsache, daß in zahlreichen Fällen, so bei den Metallammoniaksalzen, Hydraten und Doppelsalzen und, wie wir sehen werden, auch bei den Choleinsäuren, die Nebenvalenzkräfte dahin wirken, daß sich in den Molekülverbindungen Zentren, sogenannte Koordinationszentren ausbilden, um die sich nach bestimmten Zahlen- und Raumgesetzen Atome, Radikale oder selbständig existenzfähige Moleküle lagern. Gerade in dieser Erkenntnis liegt das wesentlich Neue der Werner'schen Theorie.

Vor der Behandlung dieses Hauptteils der Werner'schen Theorie und ihrer neuesten Entwicklungsphase seien zunächst einige Fragen besprochen, die ganz allgemein mit der Wirkung der Nebenvalenzkräfte zusammenhängen.

Nach Werner sind — wie schon erwähnt — die Nebenvalenzkräfte lokalisiert, d. h. sie wirken von Atom zu Atom. Soweit es sich nun um die klassischen anorganischen Molekülverbindungen handelt, wird dieser Ansicht heute allgemein zugestimmt. Meiner Meinung nach muß aber die Lokalisierungstheorie auch auf die organischen Molekülverbindungen übertragen werden. Ich betrachte es also als eine wesentliche Aufgabe der Forschung auf diesem Gebiet, nachzuweisen, von welchen Atomen der Komponenten die Kräfte ausgehen, die zur Bildung der Molekülverbindungen führen, wobei aber stets zu beachten ist, daß in bestimmten Fällen auch ganze Atomkomplexe Träger der Restaffinität sein können.

Es ist wohl selbstverständlich, daß die Konstitutionsbestimmung organischer Molekülverbindungen nicht nach den Prinzipien der organischen Konstitutionslehre durchgeführt werden kann, dafür sind diese Gebilde zu leicht zersetzblich. Man muß so vorgehen, daß man die beiden Komponenten einer Molekülverbindung systematisch abändert und jedesmal feststellt, ob sie noch eine dem Ausgangsstoff nahe verwandte Verbindung miteinander geben. Man lernt so die für die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten maßgebenden Atome bzw. Atomgruppen kennen, also diejenigen Stellen, von denen die wirksamen Nebenvalenzkräfte ausgehen.

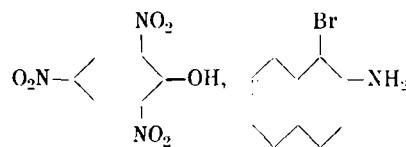
Diese Art der Konstitutionsbestimmung läßt sich sehr schön an den Molekülverbindungen aus Aminosäureanhydriden und Phenolen erläutern. Da Benzol und sonstige aromatische Kohlenwasserstoffe sich mit Aminosäureanhydriden nicht vereinigen, so werden wir die phenolische Hydroxylgruppe als maßgebend für die gegenseitige Bindung der Komponenten ansehen; da

weiterhin ebenso wie die Kohlenwasserstoffe auch die Phenoläther indifferent gegen Aminosäureanhydride sind, so muß es sich bei der Bildung unserer Molekülverbindungen um eine spezifische Wirkung des Hydroxylwasserstoffs handeln.

Damit man aber nicht etwa glaubt, daß in den Molekülverbindungen der Phenole stets der Hydroxylwasserstoff zur Absättigung gelangt, möge noch kurz die Frage nach der Konstitution der Chinhydrone, der Vereinigungen der Phenole mit Chinonen, erörtert werden. Ebenso leicht wie die Phenole geben auch die Phenoläther, ja sogar die aromatischen Kohlenwasserstoffe, chinhydrontypische Verbindungen mit Chinonen. Bei den Kohlenwasserstoff-Chinhydronen bleibt gar nichts übrig als anzunehmen, daß die Verknüpfung der Komponenten durch die ungesättigten Ringkohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkomponente erfolgt. Sind nun die Phenol-Chinhydrone den Kohlenwasserstoff-Chinhydronen so nahe verwandt, daß sie mit ihnen zu einer und derselben Körperklasse gehören — und das ist m. E. der Fall —, so müssen wir den Schluß ziehen, daß auch bei ihnen die Restaffinitätsabsättigung von den Ringkohlenstoffatomen der benzoiden Komponente ausgeht und nicht etwa von den Hydroxylgruppen. Die Phenolverbindungen der Chinone sind demnach ganz anders konstituiert als die Phenolverbindungen der Aminosäureanhidride.

Wie aus diesen Beispielen klar hervorgeht, steht und fällt die Konstitutionsbestimmung organischer Molekülverbindungen mit der Feststellung der strengen Vergleichbarkeit der betrachteten Verbindungen, und darin liegt eine ernste Klippe, die schwer zu überwinden ist.

Einen wesentlichen Fortschritt wird erst die eingehende Untersuchung von Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der Molekülverbindungen bringen. Einen ersten Schritt nach dieser Richtung bedeutet eine Arbeit von E. Hertel, der die Vereinigungen von Nitrophenolen mit aromatischen Aminen näher auf Isomerieerscheinungen hin untersucht hat. Nach ihm tritt u. a. die Vereinigung von Pikrinsäure mit  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthylamin:



in zwei isomeren Formen auf, einer roten, die bei 178° schmilzt, und einer gelben, die sich bei 117° in die rote umwandelt. Über ihre Konstitutionsformeln können wir folgendes aussagen:

Die Salze der Pikrinsäure mit Ammoniak und Aminen sind allo gelb gefärbt; also werden wir die gelbe Modifikation zu den salzartigen Molekülverbindungen rechnen und bei ihr Absättigung der Hydroxylgruppe der Pikrinsäure durch die Aminogruppe des Bromnaphthylamins annehmen. Die rote Modifikation entspricht in ihrer Farbe ganz den Vereinigungen der aromatischen Amine mit den hydroxylfreien Verbindungen Trinitrobenzol und Trinitrotoluol. Es werden also in ihr die Nitrogruppen der Pikrinsäure durch die zweite Komponente abgesättigt sein.

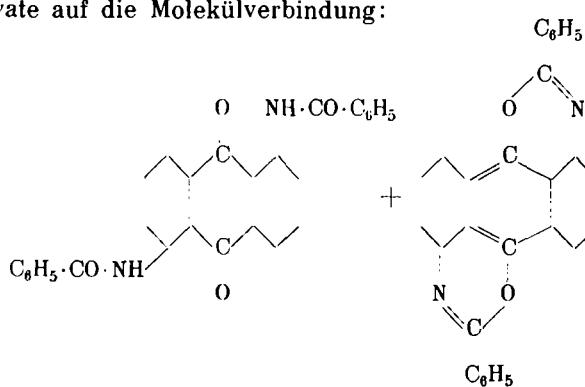
Auf weitere, ähnliche Isomerieerscheinungen soll hier nicht näher eingegangen werden. Dagegen möchte ich die Aufmerksamkeit auf eine Erscheinung lenken, die trotz ihrer Wichtigkeit bisher viel zu wenig beachtet und untersucht ist. Sie betrifft die Änderung des

physikalischen und chemischen Charakters organischer Verbindungen bei ihrer Vereinigung zu Molekülverbindungen. Daß sich die Eigenschaften einer Verbindung bei der Absättigung ihrer Restaffinitäten ändern müssen, ist wohl selbstverständlich. Diese Änderung wird aber nicht etwa auf die Atome beschränkt sein, die an der Bindung des Addenden direkt beteiligt sind, sondern auf das ganze Molekül übergreifen.

Längst bekannt ist die Tatsache, daß chemische Verbindungen bei Additionsreaktionen eine wesentliche Beeinflussung ihrer Lichtabsorption erfahren können. Ich brauche ja nur an die Halochromieerscheinungen zu erinnern, d. h. an die Tatsache, daß sich vielfach aus farblosen oder hellfarbigen Körpern bei der Anlagerung von Salzen und Säuren tieffarbige Molekülverbindungen bilden. Viel wichtiger aber ist die Änderung des chemischen Charakters einer Verbindung bei der Überführung in einen Komplex. Hierüber sind wir leider nur in wenigen Spezialfällen genauer unterrichtet.

Hinweisen möchte ich zunächst auf eine Arbeit von Meerwein, der gezeigt hat, wie stark sich der chemische Charakter eines Alkohols ändert, wenn man an ihn Triäthylborat, Triäthylaluminat oder einen ähnlichen Ester addiert. Er wird dadurch zu einer ausgesprochenen Säure. Lagert man Verbindungen wie Zinkchlorid an Carbonsäuren an, so verwandeln sich diese in starke Säuren, die direkt den starken Mineralsäuren an die Seite gestellt werden können.

Ein recht interessantes Beispiel über die starke Wirkung zweier Komponenten einer Molekülverbindung aufeinander verdanken wir Robert Emanuel Schmidt, der bei seinen bekannten Arbeiten über Anthrachinon-derivate auf die Molekülverbindung:



gestoßen ist. Er hat in seinem Vortrag in Freiburg, Anfang Juli d. J., etwa folgendes mitgeteilt:

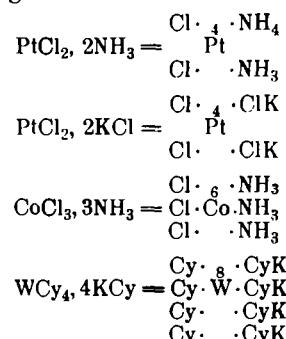
„In der Komplexverbindung ist das Dibenzoyldiaminoanthrachinon, das sich bekanntlich mit Oleum leicht in Oxyderivate überführen läßt, gegen den Einfluß dieses Reagenzies geschützt; auch ist diese Verbindung mit konz. Schwefelsäure viel schwieriger im Komplex als im freien Zustand zu verseifen. Aber auch die Ringverbindung hat durch die Addition an Reaktionsfähigkeit eingebüßt; sie wird durch Oleum nicht mehr sulfuriert, während das bei der freien Verbindung außerordentlich leicht geschieht.“

Es wäre sehr zu begrüßen, wenn die organischen Molekülverbindungen einmal systematisch dahin untersucht würden, wie sich die chemischen Eigenschaften der Komponenten beim Zusammenlagern ändern. Sobald wir hier klar sehen, werden wir einen viel tieferen Einblick in das Wesen mancher Katalysen, vor allem auch der enzymatischen Reaktionen erhalten, als es bisher der Fall ist. Denn gerade bei der Wirkung der Enzyme handelt es sich ja sicher primär um die Bindung des

Enzyms an das umzuwendende Substrat, also um die Entstehung von Molekülverbindungen.

Nach diesen mehr allgemeinen Betrachtungen über Molekülverbindungen wollen wir uns jetzt mit der Frage nach der Bedeutung der Koordinationszentren für Chemie und Kristallographie befassen.

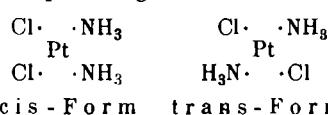
Die klassischen Molekülverbindungen mit Koordinationszentren sind die Metallammoniaksalze, die Metallsalzhydrate und die Doppel-salze, an denen A. Werner im wesentlichen seine Theorie entwickelt hat. Er konnte zeigen, daß für den Aufbau dieser und zahlreicher verwandter Verbindungen nur wenige Koordinationszahlen, d. h. Zahlen, die uns angeben, wie viele Atome oder Atomgruppen um ein Koordinationszentrum gelagert sind, in Betracht kommen. Nach unseren heutigen Kenntnissen sind es vor allem die Zahlen 3, 4, 6 und 8, während die Zahlen 5 und 7 äußerst selten sind, vielleicht überhaupt fehlen. Als Beispiele von Molekülverbindungen mit Koordinationszentren seien folgende erwähnt:



Wir sehen also, Doppelbindungen und Ketten, diese Anleihen aus der organischen Chemie, kommen hier überhaupt nicht vor; die Moleküle sind denkbar kompakt und symmetrisch gebaut.

Es erhebt sich nun sofort die Frage, wie ist die räumliche Anordnung der Atome und Atomgruppen um die Zentralatome? Die einzige Möglichkeit, hier eine Entscheidung zu treffen, beruhte vor Entdeckung der Kristallstrukturanalyse mit Hilfe von Röntgenstrahlen auf dem Studium der Isomerieerscheinungen. Diese haben uns folgendes gelehrt:

Sind 4 Liganden um ein Zentralatom gruppiert, so kann die Anordnung eine plane oder aber eine tetraedrische sein. Eine plane Lagerung (Lagerung der 4 Liganden in einer Ebene) haben wir z. B. bei den Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins; sie bedingt, daß in dieser Verbindungsreihe, ähnlich wie bei den Äthylenkörpern der organischen Chemie, cis-trans-Isomerie auftreten kann, wie das folgende Beispiel zeigt:



Ungelöst ist hier noch die Frage, ob das Platin mit den 4 Liganden in einer einzigen Ebene liegt oder sich außerhalb der Ligandenebene befindet.

Tetraedrisch gebaut sind vor allem die Komplexverbindungen des Stickstoffs, des Bor und des Berylliums, also derjenigen Elemente, die im periodischen System in Nachbarschaft des Kohlenstoffs stehen, für dessen Verbindungen die tetraedrische Lagerung ja geradezu charakteristisch ist. Beweisend für diese Auffassung ist das Fehlen von cis-trans-Isomerie, und das Auftreten von Spiegelbild-

isomerie, sobald keine Symmetrieebene durch das Tetraeder gelegt werden kann.

Hat das Zentralatom die Koordinationszahl 6, so ist die sterische Gruppierung stets eine oktaedrische; eine plane Lagerung, wie sie z. B. bei den Benzolderivaten herrscht, ist noch nie beobachtet worden, eine prismatische Lagerung scheint ebenfalls nicht vorzukommen.

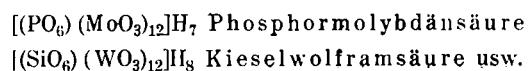
Oktaedrisch gebaute Molekülverbindungen sind außerordentlich zahlreich. Zahllose Metallammoniaksalze und Doppelsalze des Kobalts, Chroms und Platins und vieler anderer Metalle ordnen sich diesem Bauprinzip unter, das von Werner auf Grund von Isomericerscheinungen geschlossen worden ist. Aus dem Oktaederschema kann man nämlich ohne weiteres ablesen, daß bei den Komplexverbindungen der erwähnten Metalle sowohl cis-trans-Isomerie wie auch Asymmetrie-Isomerie auftreten muß. Diese Isomeriefälle existieren in der Tat, und zwar dann und nur dann, wenn es die Theorie verlangt. Durch die Kristallstrukturuntersuchung einer Reihe von Komplexverbindungen konnte die Oktaedertheorie in jüngster Zeit durchaus bestätigt werden. So ergab die Röntgenstrahlen-Analyse des kristallisierten Kaliumplatinchlorids  $\text{PtCl}_6\text{K}_2$ , daß im Kristallgefüge dieses Doppelsalzes jedes einzelne Platinatom räumlich symmetrisch, in Oktaederecken, von 6 Chloratomen umgeben ist. Eine schönere Bestätigung der Koordinationslehre hätte man sich nicht denken können.

Über die Konfiguration der Verbindungen mit den Koordinationszahlen 3 und 8 ist noch nichts mit Sicherheit bekannt.

Die Erfolge der Koordinationslehre sollen hier nicht im einzelnen geschildert werden, ich möchte nur auf einigen neuere Forschungsergebnisse hinweisen, denen allgemeinere Bedeutung zukommt. Dabei wollen wir die inneren Komplexsalze, so wichtig sie auch an sich sind, gehören doch zu ihnen die Farblacke und vor allem die physiologisch so wichtigen Farbstoffe Chlorophyll und Häm in, nicht näher berücksichtigen. Über sie ist in den letzten Jahren schon häufig berichtet worden. Es sei hier nur daran erinnert, daß in den inneren Komplexsalzen eigentlich Verbindungen erster Ordnung vorliegen, daß sie sich aber von den gewöhnlichen Valenzverbindungen ganz wesentlich dadurch unterscheiden, daß in ihnen ein Metall- oder Metalloidatom per Haupt- und per Nebenvalenz an einen organischen Rest gebunden ist, so daß sie ein typisches Koordinationszentrum enthalten.

Während Werner noch der Ausicht war, daß nur Atome Koordinationszentren sein können, wissen wir heute, daß auch Atomgruppen, ja sogar ganze Moleküle als Zentren mit bestimmten Koordinationszahlen wirken können.

Auf diese Tatsache bin ich zuerst beim Studium der Kristallstrukturen aufmerksam geworden. Unter den anorganischen Komplexverbindungen sind es besonders die Heteropolysäuren, wie die Phosphormolybdänsäure, die Kieselwolframsäure usw., die sich als Verbindungen mit Atomgruppen als Koordinationszentren auffassen lassen. Wahrscheinlich wirken in ihnen die in sich selbst oktaedrisch gebauten Radikale  $(\text{PO}_6)$ ,  $(\text{SiO}_6)$  usw. als Koordinationszentren höherer Ordnung, um die nach bestimmten raumgeometrischen Prinzipien die Moleküle  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  usw. gelagert sind.



Vor allem aber gehören zu den Molekülverbindungen mit Atomgruppen als Zentren die physiologisch so wichtigen Choleinsäuren. Diese Gallenstoffe sind bekanntlich von Wieland dahin aufgeklärt worden, daß in ihnen Vereinigungen der Desoxycholsäure  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4 = \text{C}_{23}\text{H}_{37}(\text{OH})\text{COOH}$  mit höheren Fettsäuren, wie Palmitinsäure und Stearinsäure vorliegen. Durch Wieland wissen wir, daß sich den natürlichen Choleinsäuren zahlreiche analoge Verbindungen anschließen, die statt der Fettsäuren Ester, Aldehyde, Ketone, aromatische Kohlenwasserstoffe usw. enthalten, so daß wir es hier mit einer großen Klasse organischer Molekülverbindungen zu tun haben.

Vom koordinationstheoretischen Standpunkt aus sind diese Verbindungen eingehend von H. Rheinboldt untersucht worden. Rheinboldt hat den Nachweis geführt, daß in den Choleinsäuren die Fettsäuremoleküle als Koordinationszentren wirken, um die sich die Desoxycholsäuremoleküle gesetzmäßig nach bestimmten Zahlenverhältnissen lagern. Wie diese Gesetzmäßigkeit beschaffen ist, erkennt man am besten aus der folgenden Tabelle:

Fettsäuren	Zahlenverhältnis Fettsäure zu Desoxycholsäure
$\text{CH}_3\text{COOH}$	1:1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	1:3
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ bis $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	1:4
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ bis $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$	1:6
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}$ bis $\text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{COOH}$	1:8

Wir entnehmen ihr, daß gerade diejenigen Zahlenverhältnisse auftreten, die uns von den anorganischen Molekülverbindungen her geläufig sind. Ebenso wie bei den anorganischen Molekülverbindungen fehlen auch hier die Zahlen 5 und 7, eine Tatsache, die besonders eindringlich für den koordinationstheoretischen Aufbau der Choleinsäuren spricht. Gehen wir systematisch von den niedrigeren zu den höheren Fettsäuren über, so wird zunächst eine bestimmte Koordinationszahl beibehalten, bis dann von einem bestimmten Glied der Reihe an die Koordinationszahl plötzlich auf den nächsthöheren zulässigen Wert springt, also von 3 auf 4, von 4 auf 6, von 6 auf 8; die Koordinationszahl 8 scheint nicht überschritten zu werden.

Wir stehen hier erst am Anfang der Untersuchung organischer Molekülverbindungen mit ganzen Molekülen als Koordinationszentren, und es tauchen sofort zahlreiche interessante Fragen auf. So möchte man gern wissen, inwieweit man die Natur der Komponenten der Choleinsäuren ändern darf, ohne daß die gegenseitige Bindefähigkeit verlorengeht. Es scheint sich hier um eine sehr feine Abstimmung der Restaffinitäten der Komponenten aufeinander zu handeln; so gibt weder die zur Desoxycholsäure isomere Anthropodesoxycholsäure noch das Monoxyderivat der Desoxycholsäure, die Cholsäure, Verbindungen der Choleinsäurerreihe, während sich die Apocholsäure wieder weitgehend der Desoxycholsäure anschließt.

Es werden sicherlich noch zahlreiche Klassen organischer Molekülverbindungen existieren, die im koordinativen Aufbau den Choleinsäuren entsprechen. Sie aufzusuchen und näher zu charakterisieren, scheint mir von großem Interesse zu sein, vor allem auch im Hinblick auf Fragen der Kristallstrukturlehre.

Als besonders wertvoll haben sich die Grundlagen der Koordinationslehre in neuerer Zeit für das Verständnis der Kristallstrukturen erwiesen,

Sehen wir zunächst einmal, wie sich Kekulé vom chemischen Standpunkt aus den Aufbau der Kristalle dachte. In seiner schon erwähnten Rektoratsrede vom Jahre 1877 sagte er folgendes:

„Da die Anziehung der Atome abhängig ist von ihrer Qualität, so ist es klar, daß die durch solche Atomanziehung veranlaßte Molekularattraktion in geeigneten Bedingungen ein Orientieren sich aneinanderfügender Moleküle erzeugen und so zu Körpern von regelmäßiger Molekularstruktur, also zu Kristallen führen muß.“

Damit hat Kekulé schon 1877 ganz klar die Kristalle den Molekülverbindungen an die Seite gestellt und so diejenige Entwicklung der Kristallstrukturlehre vorgeahnt, die erst in unseren Tagen einsetzt.

Auf den Zusammenhang zwischen dem Aufbau der Kristalle und der Struktur der Molekülverbindungen wurde ich zum erstenmal aufmerksam, als ich mir in Zürich, angeregt durch ein Gespräch mit Laue, einige Kristallstrukturmodelle nach den Prinzipien unserer gewöhnlichen stereochemischen Modelle und nicht nach rein raumgeometrischen Gesichtspunkten aufbaute. Ich sah dann sofort, daß der Aufbau der meisten Kristalle rein valenzmäßig gar nicht zu verstehen ist, daß man aber ein großes Stück vorwärtskommt, wenn man sie vom Standpunkt der Koordinationslehre aus betrachtet.

Im Kochsalzkristall ist jedes Natriumatom in Oktaederecken von 6 Chloratomen und jedes Chloratom in Oktaederecken von 6 Natriumaten umgeben<sup>1)</sup>, entsprechend den Symbolen:



das bedeutet aber gar nichts anderes, als daß der Kochsalzkristall nach dem Typus der Doppelchloride (der Chlorosalze) aufgebaut ist, wobei sowohl dem Natriumatom als dem Chloratom die Koordinationszahl 6 zukommt. Zwischen dem Aufbau des  $\text{PtCl}_6$ -Radikals im Kaliumplatinchlorid und der  $\text{NaCl}_6$ -Gruppe im Kochsalzkristall ist kein prinzipieller Unterschied. Können wir so den Kochsalzkristall den Doppelchloriden zuordnen, so läßt sich die Zinkblende den Doppelsulfiden, der Flußspat den Doppelfluoriden, der Kalkspat den Doppelcarbonaten an die Seite stellen. Im Prinzip können wir für fast jede Kristallart eine Molekülverbindung angeben, die ihr koordinations theoretisch entspricht. Grenzfälle sind diejenigen Kristallarten, die sich rein valenzmäßig deuten lassen, wie der Diamantkristall und Carborund. Hier fallen Valenzzahl und Koordinationszahl numerisch zusammen.

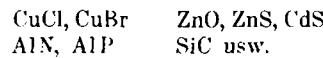
Bei der koordinations theoretischen Betrachtung der Kristalle ist zu beachten, daß nicht nur Atome bzw. Ionen, sondern auch Atomgruppen und ganze Moleküle Koordinationszentren sein können. So wirken im Kalkspat  $\text{Ca}$  und  $\text{CO}_3$ , im Ammonnitratkristall  $\text{NH}_4$  und  $\text{NO}_3$  als Koordinationszentren; in den Kristallen der organischen Verbindungen nichtsalzartigen Charakters sind die ganzen Moleküle als Koordinationszentren anzusprechen.

Fußend auf diesen Überlegungen hat in jüngster Zeit Viktor Goldschmidt in Oslo den Versuch gemacht, die Kristalle statt nach rein raumgeometrischen nach koordinations theoretischen Gesichtspunkten zu ordnen. Seine Überlegungen beziehen sich vor allem auf Kristalle der chemischen Formel  $\text{A}_n\text{B}_m$ , in denen die Gitterpunkte mit Atomen bzw. Ionen oder Radikalen A und B besetzt sind. Er faßt zunächst alle diejenigen Kristalle in eine Gruppe zusammen,

<sup>1)</sup> Wir sehen hier davon ab, daß es sich in Wirklichkeit um Ionen handelt.

denen n und m - 1 sind, die also die chemische Formel AB haben. Der Kristallaufbau kann dann nur so sein, daß A und B die gleiche Koordinationszahl besitzen, für welche die Zahlen 3, 4, 6 und 8 in Betracht kommen.

In einer großen Schar von Kristallarten haben A und B die Koordinationszahl 4, wobei es sich stets um eine tetraedrische Gruppierung von A um B und von B um A handelt. Als Beispiele seien hier:



erwähnt. Diese tetraedrische Gruppierung kann eine völlig symmetrische sein, sie kann aber auch von der vollen Symmetrie mehr oder weniger weit abweichen. Die Kristalle, die hier unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammengefaßt werden, gehören also verschiedenen Symmetrieklassen an. Gemeinschaftlich für sie ist die tetraedrische Konfiguration.

Noch häufiger als die Koordinationszahl 4 finden wir bei den Kristallen des Typus AB die Koordinationszahl 6. Dieser Koordinationszahl entspricht, genau wie bei den Molekülverbindungen, eine oktaedrische Gruppierung von A und B umeinander, wobei das Oktaeder durchaus nicht symmetrisch gebaut zu sein braucht, sondern die verschiedenartigsten Verzerrungen aufweisen kann. Völlig symmetrisch ist die oktaedrische Gruppierung beim Kochsaltypus, so daß hier Kristalle des regulären Systems vorliegen; dagegen ist das Oktaeder beim Nickelsartenidtypus in bestimmter Weise verzerrt; die hierher gehörenden Verbindungen sind hexagonal-holoedrisch kristallisiert. Eine andersartige Verzerrung des Oktaeders haben wir bei den Kristallen der Kalkspatreihe, die dem trigonalen System angehören. Gemeinschaftlich aber all diesen Kristallen, mögen sie zu diesem oder jenem Kristallsystem gehören, ist der oktaedrische Aufbau.

Ist in der allgemeinen Formel  $\text{A}_n\text{B}_m$  n = 1 und m = 2, haben wir also Verbindungen der Formel  $\text{AB}_2$  vor uns, so müssen die beiden Radikale verschiedene Koordinationszahlen haben; als solche kommen vor allem 6 und 3 und 8 und 4 in Betracht. Nach dem letzteren Koordinationstypus ist z. B. der Flußspat aufgebaut, in welchem die Calciumionen in Würfelecken von 8 Fluorionen und die Fluorionen in Tetraederecken von 4 Calciumionen umgeben sind. Auch hier werden stets solche Kristalle zu einer Gruppe zusammengefaßt, die dem gleichen Koordinationstypus entsprechen, unabhängig davon, welchem Kristallsystem sie angehören.

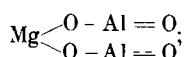
Aus diesen Beispielen ersieht man ohne weiteres, wodurch sich die koordinations theoretische Gruppierung der Kristalle von der üblichen nach Symmetrieklassen unterscheidet. Koordinations theoretisch faßt man immer solche Kristalle zu einer Gruppe zusammen, die dem gleichen räumlichen Koordinationstypus entsprechen; dabei nimmt man zunächst keine Rücksicht darauf, ob die Gruppierungen völlig symmetrisch sind, oder in ihren Längenabmessungen oder Winkelbeträgen mehr oder weniger große Abweichungen vom symmetrischen Typus zeigen. Durch Berücksichtigung dieser sekundären Faktoren ergeben sich dann bei jeder einzelnen Kristallgruppe wieder Unterabteilungen.

Mir scheint es, daß durch eine solche koordinations theoretische Betrachtung der Kristalle für uns Chemiker viel gewonnen ist. Uns interessiert vom rein chemischen Standpunkt aus zunächst gar nicht die Frage nach der Feinheit des kristallographischen Aufbaus, ob ein vorliegender Kristall dieser oder jener der zahlreichen Symmetrieklassen angehört. Viel wichtiger ist für uns zu wissen,

wie der allgemeine Bautypus ist, da wir nur so eine für uns Chemiker brauchbare Systematik der Kristallarten erhalten, die nahverwandte chemische Verbindungen nicht deshalb auseinanderreißt, weil sie sich in den Symmetrieverhältnissen ein klein wenig unterscheiden. Auch in der Stereochemie anorganischer und organischer Verbindungen hat sich ja die Systematik auf Grund der einzelnen Bautypen ganz außerordentlich bewährt. Es haben sich manche Isomerieerscheinungen und manche gegenseitigen Beziehungen anorganischer und organischer Verbindungen aufklären lassen, ohne daß man Feinheiten des sterischen Baus zu kennen brauchte.

Daß uns die koordinations theoretische Betrachtung der Kristalle auch in Einzelfragen weiterführt, sei an je einem Beispiel aus der anorganischen und organischen Chemie erläutert.

Dem Spinell  $MgAl_2O_4$  gibt man ganz allgemein die Strukturformel:



man betrachtet diese Verbindung also als ein Magnesiummetaaluminat. Zu einem ganz anderen Resultat führt aber die Untersuchung der Kristallstruktur des Spinells. Der Spinellkristall ist nämlich so aufgebaut, daß jedes Magnesiumatom tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen und jedes Aluminiumatom oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben ist. Wir haben also im Spinell die ineinandergeschachtelten Atomgruppen ( $MgO_4$ ) und ( $AlO_6$ ).

Unsere gewöhnlichen Strukturformeln versagen hier vollständig, ja sie geben ein ganz falsches Bild vom wirklichen Aufbau der Verbindung. Es kann gar keine Rede davon sein, daß im Spinell ein Magnesiumaluminat mit doppelt gebundenen Sauerstoffatomen vorliegt. Wir haben es mit einem Doppeloxyd zu tun, in welchem Magnesium die Koordinationszahl 4 und Aluminium die Koordinationszahl 6 besitzt. Weder Magnesium noch Aluminium nehmen im Spinell eine Sonderstellung ein. Man könnte vielleicht einwenden, daß Spinell wenigstens im monomolekularen (nicht kristallisierten) Zustand ein Magnesiumaluminat sei; aber diesen monomolekularen Zustand kennen wir ja gar nicht. Spinell läßt sich weder unzersetzt lösen noch unzersetzt verdampfen; in der Schmelze ist Spinell weitgehend in Ionen unbekannter Art gespalten.

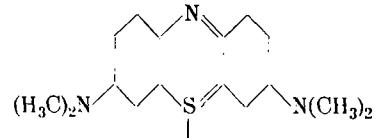
Dem hier erörterten Einzelfall kommt m. E. prinzipielle Bedeutung zu. Je weiter die Kristallstrukturuuntersuchung anorganischer Verbindungen fortschreitet, um so mehr wird sich zeigen, daß die gebräuchlichen Formeln zahlreicher Verbindungen nur einen stöchiometrischen Wert besitzen, daß sie aber nicht zur Ableitung von Konstitutionsbildern benutzt werden dürfen.

Wir stehen an einem Wendepunkt anorganischer Systematik und müssen uns daran gewöhnen, daß hier eine Umwertung einsetzt, die mit manchen uns liebgewordenen Vorstellungen aufräumt. Diese Umwertung wird sich nicht nur auf die Verbindungen erster Ordnung, sondern auch auf manche Molekülverbindungen erstrecken. So scheinen zahlreiche wasserhaltige Doppel-salze typische „Kristallstrukturverbindungen“ zu sein, deren Existenzbereich auf den Kristallzustand beschränkt ist.

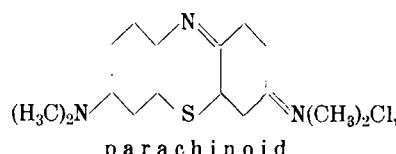
Nun ein Beispiel aus der organischen Chemie.

Jahrzehntelang hat man sich herumgestritten, ob gewisse Farbstoffsalze besser orthochinoid oder parachinoid

formuliert werden. Bald sprachen die Experimente mehr zugunsten der einen, bald mehr zugunsten der anderen Ansicht. So finden sich in der Literatur für Methylenblau die folgenden beiden Formeln angegeben:

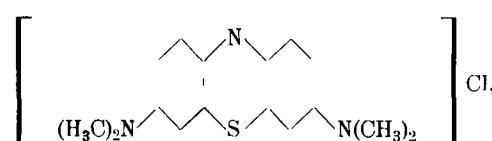


orthochinoid



zwischen denen eine Entscheidung nicht zu treffen war.

Der Kristallbau solcher Farbstoffsalze ist zwar noch nicht untersucht, wir können aber mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, daß er der Struktur der Kristalle anorganischer Salze der Formel  $\text{MeX}$  entsprechen wird, also beispielsweise der des Kochsalzkristalls, so daß im Farbstoffkristall der ionogene Farbstoffrest ( $C_{16}\text{H}_{18}\text{SN}_3$ ) mehr oder weniger symmetrisch von 6 oder auch von mehr Chlorionen umgeben ist; das heißt aber mit anderen Worten, daß im Methylenblaukristall das Farbstoffion nicht mit einem, sondern mit einer größeren Zahl von Chlorionen in Affinitätsbeziehung steht, ähnlich wie im Kochsalzkristall jedes Natriumion an 6 Chlorionen gebunden ist. Eins dieser Chlorionen muß sich dann in relativ großer Nähe zum Schwefelatom, ein anderes zu einer  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, ein drittes zum Brückenstickstoffatom usw. befinden. Das wird aber zur Folge haben, daß weder die ortho- noch die parachinoid Formel des Methylenblaus die Affinitätsbeziehungen der einzelnen Atome richtig wiedergibt. Ebensowenig vermag das irgendeine andere Strukturformel. Am einfachsten ist es daher, man schreibt das Methylenblau folgendermaßen:



unter Verzicht auf alle speziellen Bindungen<sup>2)</sup>.

Diese Betrachtungen gelten zunächst nur für den kristallisierten Zustand des Methylenblaus. In wässriger Lösung ist der Farbstoff fast quantitativ in seine Ionen gespalten. Wie sich nun der innere Zustand des Farbstoffions gestaltet, wenn sich von ihm die 6 oder 8 Chlorionen ablösen, also mehr oder weniger weit entfernen und sich das Ion mit einer Hülle von Wassermolekülen umgibt, darüber können wir nichts mit Bestimmtheit aussagen; jedenfalls aber liegt kein Grund vor anzunehmen, daß es gerade ein orthochinoider oder parachinoider Zustand sein wird.

Übertragen wir diese Überlegungen auf die übrigen Farbstoffsalze, so kommen wir zu dem Resultat, daß die alte Streitfrage: ortho- oder parachinoid Formulierung heute ihren Sinn verloren hat, indem — zum mindesten im kristallisierten Zustand — keine der beiden Auffassungen ein richtiges Bild von der wahren Natur der Farbstoffe gibt.

[A. 143.]

<sup>2)</sup> Siehe hierzu die Betrachtungen von W. Dilthey über die Konstitution der Farbstoffsalze.