

ÜBER DIE EXISTENZ EINER STRENG
STRUKTURTHEORETISCH NICHT ERLAUBTEN
ISOMORPHIE HÖHERSYMMETRISCHER KRISTALLE
VON HEXAMMIN-, PENTAMMINAQUO- UND
TETRAMMINDIAQUO KOMPLEXEN

VON
O. HASSEL

Gelegentlich der röntgenographischen Untersuchung WERNER'scher Komplexverbindungen haben wir den interessanten Befund von H. STEINMETZ¹, daß die Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Co}(\text{CN})_6$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OCo}(\text{CN})_6$ beide trigonal sind mit Kantenwinkeln des Rhomboeders von $112^\circ 45',5$ und $112^\circ 25',5$, röntgenographisch bestätigen können und gefunden, daß die Diagramme sich nur in bezug auf die Lage der Interferenzen ein wenig unterschieden, nicht aber verschiedene Intensitäten entsprechender Interferenzen zeigten. Aufnahmen der Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{CN})_6$ ergaben, daß auch hier dieselbe Struktur vorliegt, der Rhomboederwinkel ist noch etwas spitzer geworden wie bei der Verbindung mit einem H_2O , aber abgesehen davon ist die Übereinstimmung mit den beiden soeben erwähnten Verbindungen vollkommen².

Am Schluß der oben zuletzt zitierten Arbeit wurden ein paar Worte über die strukturtheoretischen Schwierigkeiten bei der Deutung dieser Befunde geäußert. Falls man nämlich vermeiden will, daß in den Verbindungen mit 4 oder 5 NH_3 von den drei gleichwertigen Punktlagen die durch eine trigonale Drehachse ineinander übergeführt werden die eine von $\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)$, die beiden anderen von $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})$ eingenommen werden, was eine Verletzung der strengen Strukturtheorie bedeutet, muß man eine bedeutend größere Elementarzelle annehmen als die Röntgenogramme ergeben. Da das Streuvermögen von H_2O und NH_3 sehr angenähert dasselbe sein wird, ist es sehr plausibel, daß in diesem Falle die größere Elementarzelle

¹ H. STEINMETZ: Zschr. f. Kristallographie 57, 233, (1922).

² O. HASSEL: Zschr. f. physik. Chem. 126, 118, (1927); O. HASSEL u. J. RICHTER SALVESEN: Ebenda 128, 345, (1927).

nicht röntgenographisch zum Ausdruck kommt, aber die Annahme, daß keine Co-Atome auf trigonalen Drehachsen liegen, führt zu so komplizierten Strukturen, daß sie jedenfalls recht gezwungen erscheint. Persönlich neigten wir deshalb zu der Auffassung, daß bei den untersuchten Kristallen die Forderungen der strengen Strukturtheorie nicht in dem Sinne erfüllt sind, daß kristallographisch gleichwertige Punktlagen immer von chemisch identischen Gruppen besetzt sind; daß vielmehr genügend ähnlich gebaute Molekeln sich bei der Besetzung solcher Lagen unter Umständen vertreten können. Die Substitution eines oder zweier zu demselben Co gehöri- gen NH_3 durch H_2O beim Übergang von einer Hexammin- zu einer Pentamminaquo- oder einer Tetramminiaquoverbindung sollte danach nicht in regelmäßiger und geordneter Weise so erfolgen, daß ein „Ober- gitter“ entsteht, sondern ganz regellos (statistisch), wodurch die sicher feststellbare optische Einachsigkeit der betreffenden Kristalle ebenso erklärt wird wie im Falle einer regelmäßigen Substitution, die zu einer Vergrößerung der Elementarzelle führt. Die eine oder die andere dieser beiden Alternative als die wahrscheinlichere hervorzuheben, schien uns aber damals noch verfrüht.

Da die Frage, ob Anordnungen der oben geschilderten Art, wo kristallographisch gleichwertige Punktlagen von nicht identischen, sondern nur sehr ähnlichen Baugruppen eingenommen werden, wirklich von der Natur realisiert werden, uns aber eine prinzipiell wichtige zu sein schien, waren wir seit einiger Zeit bemüht, neues experimentelles Material zu ihrer Beantwortung an den Tag zu fördern. Dabei hielten wir an der Wahl der Sechserkomplexe von Ammoniak oder Ammoniak und Wasser fest und suchten nach Fällen, wo nicht allzu kompliziert zusammengesetzte Hexammin- und Pentamminaquokomplexe dieselbe möglichst hohe kristallographische Symmetrie zeigten. Nach der Literatur schien es, als ob die Kristallform der Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{Br}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{J}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{J}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{Br}$ sowie diejenige entsprechender Chromverbindungen dieselbe sei, indem sie als Oktaeder, teilweise auch als tetragonale Oktaeder beschrieben werden. Wir haben eine Reihe dieser Verbindungen, darunter auch solche, die nicht früher beschrieben worden sind und wo S durch Se oder Cr substituiert ist, dargestellt, und immer zeigten die Pulveraufnahmen der kristallwasserfreien Substanzen¹ vollkommene

¹ Die Hydrate mit $3\text{H}_2\text{O}$ sind soweit sie nachweisbar waren rhombisch, isomorph dem $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Übereinstimmung, indem sie sich restlos durch eine kubische quadratische Form beziffern ließen und alle zu derselben Reflexion gehörigen Indizes entweder gerade oder ungerade waren. Um den Nachweis zu erbringen, daß die Kristalle tatsächlich eine kubisch-flächenzentrierte Struktur besitzen, wurden von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{Br}$, von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{Br}$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{J}$ so große Einkristalle gezüchtet, daß durch Drehaufnahmen um die Raumdiagonale und um die Kanten des Oktaeders der Elementarkörper eindeutig nachkontrolliert werden konnte. Es wurde großes Gewicht darauf gelegt, daß an einem und demselben Kristall Aufnahmen um mehrere nicht parallele Oktaederkanten angefertigt wurden; diese Aufnahmen zeigten tatsächlich vollkommene Identität und waren bei den verschiedenen Salzen äußerst ähnlich. Die Periode in der Richtung der Raumdiagonale des Oktaeders entsprach, wie zu erwarten, der aus den Pulverdiagrammen berechneten Würfelkante und die der Oktaederkanten derjenigen der halben Flächendiagonale des Würfels. Um ganz sicher zu sein, daß keine pseudokubische Struktur vorliegt, haben wir von zwei der erwähnten Substanzen Einkristalle an Herrn Prof. Dr. H. STEINMETZ, München, geschickt der so freundlich war, sie auf optische Isotropie zu untersuchen. Er fand bei $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{Br}$ starke, bei $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{J}$ schwache anomale Doppelbrechung, bemerkt aber daß eine solche ja auch bei Verbindungen beobachtet wird, bei denen das kubische Kristallsystem als sichergestellt gilt. Da gerade die sichere Feststellung des Kristallsystems für die Anwendung der Raumgruppentheorie Hauptbedingung ist, wurden neue Kristalle von den beiden soeben erwähnten Substanzen dargestellt, und diese sowie Einkristalle von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{Br}$ war Herr Privatdozent Dr. F. MACHATSCHKI (z. Z. in Oslo) auf unsere Bitte hin so freundlich, optisch zu untersuchen. Die Kristalle von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{Br}$ zeigten wie diejenigen die von Professor STEINMETZ untersucht wurden, starke anomale Doppelbrechung, während die beiden Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$ SO_4Br und $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{J}$ aus völlig isotropen Einkristallen bestanden, und das Kristallpulver von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{J}$ sich auch als isotrop erwies.

Wegen der großen Empfindlichkeit der optischen Methoden kann nach unserer Meinung kein Zweifel über die Zuordnung der besprochenen Strukturen zum kubischen Kristallsystem bestehen bleiben; nicht so günstig ist aber die Sachlage falls man die Möglichkeit ausschließen will, daß den Strukturen eine einfachprimitive Elementar-

zelle zugrunde liegt, denn eine solche einfachprimitive Elementarzelle kann unter Umständen eine Struktur ergeben, die mit so großer Annäherung „flächenzentriert“ ist, daß eine röntgenographische Entscheidung schwer zu treffen ist. Wir können deshalb nur einen (allerdings aber wie es uns scheint ziemlich überzeugenden) Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Flächenzentrierung liefern, indem es uns nicht gelungen ist, sogar beim starken Überbelichten der Aufnahmen bei irgendeiner der untersuchten Substanzen weder in den Drehphotogrammen noch in den Pulveraufnahmen eine Reflexion hkl aufzufinden wo nicht entweder alle Indizes gerade oder alle ungerade waren. Wir glauben also die folgende Diskussion über die Punktlagen der NH_3 und H_2O in den betreffenden Gittern unter der Annahme einer kubisch-flächenzentrierten Translationsgruppe erfolgen lassen zu können ohne größere Unsicherheitsmomente in die Diskussion hineinzubringen, wie sie zurzeit immer bei der Diskussion röntgenographischer Resultate vorkommen werden müssen.

Die Zahl der Molekeln (einfachsten Formelgewichte) in der Elementarzelle beträgt unzweideutig 4 (bei $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{J}$ ist z. B. die Kantenlänge des Elementarwürfels = 10,71 Å., die Dichte etwa gleich 2,05 gefunden worden) und wir haben also nur die flächenzentrierten kubischen Raumgruppen zu diskutieren, welche mindestens drei vierzählige Punktlagen besitzen, nämlich die Gruppen T^2 und T_d^2 , die beide 4 vierzählige Punktlagen ohne Freiheitsgrade enthalten. Flächenzentrierte kubische Raumgruppen, welche vierzählige Punktlagen mit Freiheiten enthalten, gibt es nicht. In T^2 und T_d^2 sind außer den soeben erwähnten vierzähligen Punktlagen noch 16-zählige und 24-zählige Lagen mit einer Freiheit vorhanden. Gilt es also etwa in den Hexamminverbindungen vom Typus $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4\text{J}$ sämtliche Atome unterzubringen, so werden von den Co, S und J drei vierzählige Lagen in Anspruch genommen, es bleiben also für die O und NH_3 nur noch eine vierzählige und beliebig viele 16- und 24-zählige Lagen übrig. Da die Zahl der O-Atome 16 ist, müssen diese notwendig als gleichwertig in eine 16-zählige Lage gebracht werden, während die 24 NH_3 , da es nur noch eine disponible 4-zählige Lage gibt, ebenfalls nicht unterteilbar sind und als gleichwertig in eine 24-zählige Lage gebracht werden müssen. Schon aus dieser letzteren Tatsache läßt sich sofort schließen daß die Unterbringung der Atome der Pentamminaquoverbindungen raumgruppentheoretisch eine unmögliche wird. Die Lagen für z. B. Co, S und J

sowie für die O in $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{OSO}_4\text{J}$ ergeben sich ja genau wie oben, und die H_2O müßten in die noch unbesetzte 4-zählige Lage gebracht werden, aber für die 20 NH_3 hätte das Gitter keine Plätze mehr. Halten wir also an den oben gemachten Annahmen: kubisches Kristallsystem und Flächenzentrierung des Elementarwürfels fest bei einem Inhalt von vier Molekeln in demselben, so läßt uns die Raumgruppentheorie im Falle der Pentamminaquoverbindungen im Stich. Falls wir also beim Festhalten an kubischer Symmetrie nicht entweder die Annahme machen wollen, der Elementarkörper sei in Wirklichkeit nicht flächenzentriert, oder die, daß der Elementarkörper größer sei als röntgenographisch beobachtet, so muß in diesen Verbindungen ein streng strukturtheoretisch nicht erlaubter Ersatz von NH_3 durch H_2O stattgefunden haben. Die 24-zählige Lage der NH_3 in den Hexamminverbindungen besitzt alsdann regulär-oktaedrische Symmetrie um eine der vierzähligen Lagen, und es liegt nahe anzunehmen daß bei der Substitution eines NH_3 durch H_2O die Richtungen der Verbindungslinien $\text{Co}-\text{N}$, die den Kanten des Elementarwürfels parallel laufen, erhalten bleiben, und daß der Abstand $\text{Co}-\text{N}$ jedenfalls nur unwesentlich geändert wird. Dagegen muß man wohl annehmen, daß das neu eintretende H_2O auf der Verbindungslinie des Co und des vom ihm verdrängten NH_3 liegen bleibt, der Abstand $\text{Co}-\text{N}$ aber ein etwas anderer sein wird als der Abstand $\text{Co}-\text{O}$. Die Frage, welche der sechs NH_3 -Gruppen eines Co durch H_2O ersetzt wird, ist insofern leicht zu beantworten, als eine Substitution, die in jeder Elementarzelle sich in gleicher Weise wiederholt, mit der optischen Isotropie der Pentamminaquoverbindungen nicht verträglich ist. Um den kubischen Charakter der betreffenden Kristalle befriedigend zu erklären muß man entweder annehmen, daß die Substitution zwar regelmäßig erfolgt, aber daß die Identitätsperioden derselben größer sind als die entsprechenden der oben angenommenen Grundzelle (d. h. die wirkliche Grundzelle ist größer als sie röntgenographisch beobachtet wird), oder aber man muß annehmen, und diese Annahme scheint uns die plausiblere zu sein, daß die Substitution rein statistisch erfolgt, daß also die Wahl, welches der sechs NH_3 einer Oktaedergruppe durch H_2O ersetzt wird beim Übergang von einer Hexammin- zu der entsprechenden Pentamminaquoverbindung, eine rein „zufällige“ ist. Daran, daß in den Pentamminaquoverbindungen an jedem Co 5 NH_3 und ein H_2O gebunden sind, läßt sich nicht zweifeln.

Wir halten es nach den obigen Darlegungen für nicht allzu gewagt zu vermuten, daß die strukturtheoretischen Schwierigkeiten, zu denen der röntgenographische Befund der Übereinstimmung der Kristallstruktur hochsymmetrischer Hexammin- und Pentamminaquoverbindungen etc. führt, in dem Umstande zu suchen ist, daß hier die ähnlich gebauten NH_3 und H_2O kristallographisch gleichwertige Lagen einnehmen, die Verteilung der einzelnen NH_3 und H_2O um ein Co-Atom herum eine rein zufällige ist, so daß die Symmetrie des Kristalls scheinbar noch die der Hexamminverbindung ist. Die nächste Analogie dieser rein strukturtheoretisch nicht erlaubten Kristalle wäre unter den Mischkristallen zu suchen, wo auch strukturtheoretisch gleichwertige Punktlagen von nichtidentischen Atomen oder Atomgruppen eingenommen werden. Man könnte insofern bei den in Frage kommenden Verbindungen von einer Art „innerer Mischkristallbildung“ reden. Es erscheint zurzeit noch etwas früh, die möglichen Konsequenzen dieser Auffassung weiter zu entwickeln, wir möchten aber auf die Bedeutung eines möglichst sicheren Nachweises der Existenz solcher Kristalle, bei denen die Raumgruppentheorie nicht bis zu ihren letzten Feinheiten Geltung hat, hinweisen, indem ja alsdann bei der Anwendung dieser Theorie auf chemische Probleme des Kristallbaues die größte Vorsicht nötig ist.

Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität, Dezember 1927.