

WEITERE BEOBACHTUNGEN ÜBER ISOMORPHIE BEI KUBISCHEN KRISTALLEN VON HEXAMMIN- UND PENTAMMIN AQUOKOMPLEXSALZEN¹

VON
O. HASSEL

Die Kristalle von Hexamminkobaltperchlorat werden in der Literatur als kubisch hexakisoktaedrisch beschrieben, die von uns untersuchten Kristalle zeigten oktaedrischen Habitus und waren, wie aus der Untersuchung des Herrn Privatdozenten Dr. F. MACHATSCHKI hervorgeht, optisch isotrop. Dasselbe war auch bei der ebenfalls schön kristallisierenden Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_3$ der Fall. Die Kristalle der beiden Verbindungen zeigten überhaupt keinen anderen Unterschied als die Farbe, die bei der Hexamminverbindung orange, bei der Pentamminaquoverbindung rot ist. Die Röntgenogramme waren bis auf einen kleinen Unterschied in der Gitterkonstante (Hexamminsalz: $a = 11,38$, Pentamminsalz: $a = 11,32$) nicht zu unterscheiden. Es wurden Drehdiagramme um Würfelkante und Oktaederkante aufgenommen, sowie Debyeaufnahmen. Interferenzen, welche mit flächenzentriertem Elementarwürfel in Widerspruch stehen würden, wurden nicht gefunden; auch bei überlichteten Drehaufnahmen um die [110]-Richtung konnte keine Andeutung solcher Interferenzen gefunden werden. Der Vergleich der Aufnahmen mit solchen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{J}_3$ zeigte, daß die Intensitäten entsprechender Interferenzen sehr weitgehend übereinstimmen, was auf eine beträchtliche Ähnlichkeit der beiden Strukturen hindeutet. Tab. 1 zeigt den Grad dieser Übereinstimmung.

Da die Gruppe ClO_4 im Gitter sicherlich eine Einheit bildet, können wir die Struktur des Hexamminsalzes genau so diskutieren, wie es HENTSCHEL und RINNE² beim Luteojodid gemacht haben. Die

¹ Erste Mitteilung diese Zeitschrift X, 33 (1928).

² H. HENTSCHEL u. F. RINNE, Sächs. Akad. d. Wissensch, LXXIX, 1 (1927).

Dichte des Luteoperchlorats beträgt etwa 2,00, so daß im Elementarwürfel *vier* Moleküle unterzubringen sind. Die Diskussion wird unter der Voraussetzung, daß die Flächenzentrierung für *alle* Atome exakt zutrifft, einfach und ergibt eindeutig für die Co ein Gitter in $[[000]]$ anfangend, für die Cl Gitter in $[[100\frac{1}{2}]]$ anfangend, in $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]]$ und in $[[\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]]$. Die Punktsymmetriegruppe des Cl (ClO_4) kann weder T_h noch O oder O_h sein, somit scheiden von den sonst zur Diskussion stehenden Gruppen: T^2 , T_d^2 , T_h^3 , O^3 , O_h^5 die drei letzten aus, und es bleiben nur noch die beiden Raumgruppen T^2 und T_d^2 übrig. In diesen beiden Gruppen haben die Cl, obwohl sie kristallographisch ungleichwertig sind, dieselbe Punktsymmetriegruppe; in T^2 ist sie T , in T_d^2 dagegen T_d . Die O sind in drei Gruppen von je 16 gleichwertigen Atomen unterteilt, und jedes Cl von vier O umgeben, die ein reguläres Tetraeder bilden. Der Abstand Cl—O *kann* für die drei Gruppen prinzipiell verschieden sein. Die NH_3 -Gruppen *müssen*

Tab. 1.

Vergleich der Intensitäten der Perchlorate aus Drehdiagrammen mit den entsprechenden von HENTSCHEL u. RINNE angegeben für das Luteojodid:

| | | | | | | | |
|-------------------|------------|----------------|----------------|------------|----------------|------------|----------|
| Reflexion:..... | 220 | 400 | 511 | 333 | 331 | 440 | 620 |
| Perchlorate:..... | s. st. | s. st. | mst. | schw. | — | st. | mst.-st. |
| Luteojodid:..... | st.-s. st. | s. st. | — | s. schw. | s. schw. | st. | st. |
| Reflexion:..... | 442 | 422 | 640 | 444 | 711 | 642 | |
| Perchlorate:..... | s. schw. | schw.-mst. | schw. | s. schw. | schw.-s. schw. | mst.-st. | |
| Luteojodid:..... | — | st. | — | mst. | — | st. | |
| Reflexion:..... | 800 | 660 | 662 | 644 | 822 | 640 | |
| Perchlorate:..... | mst. | st. | s. schw.-schw. | s. schw. | schw. | mst. | |
| Luteojodid:..... | mst.-st. | mst.-st. | — | — | mst. | schw.-mst. | |
| Reflexion:..... | 664 | 844 | 880 | 1020 | 1060 | | |
| Perchlorate:..... | schw. mst. | s. schw. schw. | schw. | schw.-mst. | schw. | | |
| Luteojodid:..... | schw.-mst. | schw. | — | schw. | schw. | | |
| Reflexion:..... | 1200 | 862 | 1042 | | | | |
| Perchlorate:..... | schw. | mst. | s. schw. | | | | |
| Luteojodid:..... | — | schw. | schw. | | | | |

alle gleichwertig sein und umgeben zu je 6 als reguläre Oktaeder die Co, so daß die Verbindungslinien Co N die Richtung der Kanten des Elementarwürfels haben.

Die Annahme exakter Flächenzentrierung ergibt also eine Struktur für das Hexamminerperchlorat, welche aus derjenigen des Jodids hervorgeht, indem man jedes J durch ClO_4 ersetzt. Der Versuch, auch für das Aquopentamminalz die Unterbringung sämtlicher Atome durchzuführen, führt zu einem Widerspruch mit der strengen Strukturtheorie, denn eine vierzählige Lage für die vier H_2O steht nach der Unterbringung aller Co und Cl nicht mehr zur Verfügung. Die Frage ist also hier genau dieselbe, wie im Falle der Jodid- und Bromidsulfate usw. Genau wie dort läßt sich die Schwierigkeit im Sinne der strengen Strukturtheorie nur durch die Annahme beheben, daß die angenommene Translationsgruppe falsch ist. Solange es aber nicht gelingt, dies experimentell nachzuweisen, glauben wir noch mit der Möglichkeit rechnen zu müssen, daß die H_2O und NH_3 kristallographisch gleichwertige Lagen einnehmen.

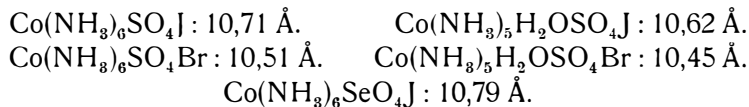
Wir wollen in diesem Zusammenhange erwähnen, daß es uns gelungen ist, die Verbindung $(\text{CoNH}_3)_5\text{H}_2\text{OJ}_8$ in größeren, aber recht wenig haltbaren Kristallen herzustellen. Die Kristalle sind optisch isotrope Oktaeder, deren Gitterkonstante zu $10,81 \text{ \AA}$ bestimmt wurde, während wir für das Hexamminsalz $10,88$ fanden. Die Diagramme sind zwar denjenigen des Luteosalzes weitgehend ähnlich, aber hier wurden sehr deutliche Interferenzen aufgefunden, welche beweisen, daß der Elementarwürfel *nicht flächenzentriert* ist, während wir in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtern keine solche Interferenzen beim Luteosalz finden konnten. Es liegt also hier ein Fall vor, wo Hexammin- und Pentamminaquosalz obwohl sehr weitgehend, doch nicht ganz gleich gebaut sind. Die Lage der Co und J ist nach der im allgemeinen doch vorhandenen Ähnlichkeit der Intensitäten entsprechenden Interferenzen wahrscheinlich dieselbe wie im Hexamminsalz; es muß also die Abweichung in den Lagen der NH_3 und H_2O genügen, um sehr deutliche, obwohl nicht starke neue Interferenzen entstehen zu lassen. Es schien von Interesse zu sein, die Darstellung der Kristalle der Perchlorate von $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6$ und $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$ zu versuchen. Beide kristallisieren kubisch in Oktaedern, sind gelb bzw. hellrot und geben Diagramme, welche völlig denjenigen der Kobaltsalze entsprechen. Die bisher benutzte Strahlung (Fe und Ni) eignet sich

aber nicht zur Untersuchung chromhaltiger Kristalle, und wir werden deshalb erst später Genaueres über diese Chromsalze berichten.

Da wir hier eine bis auf die Parameterwerte der NH_3 und O-Lagen definierte Beschreibung der Struktur der Perchlorate gegeben haben, wären die entsprechenden Angaben für die im vorigen Aufsätze beschriebenen Jodidsulfate etc. vielleicht angebracht. Die einfache Forderung daß der Abstand zweier Anionen im Gitter größer sein muß als der Abstand des Kations von beiden benachbarten Anionen, führt in T^2 und T_d^2 eindeutig auf folgende Punktlagen: Co in $[[000]]$ beginnend, S in $[[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]]$ beginnend, J in $[[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]]$ beginnend. Es folgt alsdann für die NH_3 eine regulär-oktaedrische Anordnung um jedes Co herum, so daß z. B. das in $[[000]]$ befindliche Co von N-Atomen in $[[00u]]$, $[[00\bar{u}]]$, $[[0u0]]$, $[[0\bar{u}0]]$, $[[u00]]$ und $[[\bar{u}00]]$ umgeben ist. Die O-Atome gruppieren sich zu je vier um ein S-Atom herum. Das in $[[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]]$ befindliche S umgeben z. B. O-Atome in $[[\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u]]$, $[[\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} u]]$, $[[\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} u, \frac{1}{4} u]]$, $[[\frac{1}{4} u, \frac{1}{4} u, \frac{1}{4} + u]]$. Da es an dieser Stelle mehr auf das Prinzipielle ankommt, wollen wir über die Größe der beiden Parameter für die N und O nichts näheres äußern, sondern lediglich bemerken, daß die beobachteten Intensitäten in großen Zügen sehr gut mit der eben angegebenen Struktur in Einklang zu bringen sind. Die Struktur kann als Fluoritstruktur bezeichnet werden, in der das Ca durch das komplexe Kation, die F durch die beiden Anionen ersetzt sind. Falls man die räumliche Ausdehnung der betreffenden Ionen vernachlässigt, muß dieses Gitter Röntgeninterferenzen hkl ergeben, die für $h+k+l$ durch 4 teilbar besonders stark, für $h+k+l$ ungerade oder durch 2, nicht durch 4, teilbar bedeutend schwächer sind. Dies trifft in der Tat überall zu. Als Beispiel seien die Intensitäten eines Pulverdiagrammes des Hexamminkobaltjodidsulfats gegeben, die als mittelstark, stark und sehr stark bezeichnet wurden:

Sehr stark: 220, 620, 642; stark: 400, 422, 822; mittelstark bis stark: 440; mittelstark: 222, 420, 511, 531, 600.

Um die Wirkung der Substitutionen auf die Gitterkonstante zu zeigen, seien einige Beispiele gegeben:



Herrn Privatdozent Dr. F. MACHATSCHKI sind wir für seine Prüfung der optischen Isotropie der untersuchten Kristalle zu großem Dank verpflichtet. Ebenso möchten wir Herrn GUNNAR BÖDTKER NÆSS für seine wertvolle Hilfe bei der Darstellung und der chemischen Analyse einer Reihe der untersuchten Kristalle unseren besten Dank aussprechen.

Oslo, Chemisches Universitätslaboratorium,
März 1928.

=====