XI. Kristallographische Untersuchung von Komplexverbindungen. I.

Von

Hermann Steinmetz in München.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Das Ziel der chemischen Konstitutionsbestimmung ist die Erkenntnis von der Verknüpfung einer Anzahl Atome innerhalb eines chemischen Moleküls, das Ziel der kristallographischen Erforschung der Stoffe die der räumlichen Anordnung im Kristall; man kann daher letztere in gewissem Sinne als die Chemie der festen, d. h. der kristallisierten Verbindungen bezeichnen. Man hat seit Mitscherlich stillschweigend eine innige Verwandtschaft zwischen beiden Konstitutionsbestimmungen angenommen, denn sonst wären alle Schlüsse zur chemischen Konstitutionsbestimmung, die mit Verwendung der Isomorphie gemacht worden sind, sinnlos. Am weitesten in der Verwendung kristallographischer Anschauungen zur Erklärung der chemischen Natur der Komplexverbindung ging A. Werner mit dem Oktaederschema; zwar der kristallographischen Begriffswelt entnommen, hat das »Wernersche Oktaeder« freilich zunächst keine kristallographische Bedeutung, sondern ist seinem Wesen nach nur eine anschauliche Umschreibung des Begriffs der Koordinationszahl »Sechs«, wie das Quadrat die der Koordinationszahl »Vier«. Wenn jedoch Werner in der Klassifizierung der anorganischen Verbindungen chemisch so verschieden geartete Verbindungen wie $Cr(NH_3)_6Cl_3$ und $Cr(OH_2)_6Cl_3$, SO_4H_2 und $PtCl_4H_2$ einander parallel stellt, so greift er eigentlich ins Gebiet der Chemie der festen Körper über, da in diesem Falle die Eigenschaften der verglichenen chemischen Moleküle, ihre Beständigkeit, Valenzverhältnisse, Ionisation, zugunsten der zahlenmäßigen Zusammensetzung und möglichen räumlichen Anordnung vernachlässigt werden.

Die nicht strenge Unterscheidung zwischen Chemie der festen Körper und der gelösten Moleküle hat es ferner ermöglicht, daß von P. Pfeiffer¹⁾

1) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 1915, **92**, 376; 1916, **97**, 161.

der Unterschied zwischen einfachen (binären) und komplexen Verbindungen verwischt wurde, indem der Koordinationszahl »Sechs« die rein geometrische Eigenschaft des flächenzentrierten kubischen Gitters, jeden beliebigen Punkt *A* mit sechs gleichartigen und gleichartig gelagerten Punkten *B* zu umgeben (und vice versa!), ohne weiteres gleichgesetzt wird. P. Niggli¹⁾ führt die Pfeiffersche Idee dann auf ihren wahren Wert zurück durch die Einführung der »zentralen Kristallbindungen« und der »elementaren Baugruppe«. In den komplexen Verbindungen im weitesten Sinne werden die Bestandteile des komplexen Ions nach erfolgter Stabilisierung im Kristall allgemein als Baugruppen durch die kürzesten Abstände wieder in einem geometrisch engeren Verbands erscheinen, z. B. CO_3 im Calcit²⁾; nach dieser Begriffsbestimmung erscheint dann z. B. im Gitter des (festen) Chlornatriums jedes Atom wieder als Zentralatom, das Gitter wird also zum Spezialfall, in dem die Atome als elementare Baugruppe bei einem einzigen, also gleichen Abstand voneinander erscheinen.

Die vorliegende Abhandlung soll als erste einer Folge von Arbeiten sich mit dem Thema der Kristallographie Wernerscher Komplexverbindungen beschäftigen, das etwa so zu präzisieren wäre: Zeigen Verbindungen, in deren Molekül um ein Zentralatom sechs Reste angeordnet sind, kristallographische Eigenschaften, die das Weiterbestehen des komplexen Ions als Baugruppe im kristallisierten Zustande wahrscheinlich machen? Mit anderen Worten, hat das Wernersche Oktaeder auch für den festen Zustand eine kristallographische Bedeutung?

Es wurden zunächst Verbindungen mit der Koordinatenzahl »Sechs« in Betracht gezogen; doch sind schon Versuche im Gange, die dabei gewonnenen Anschauungen auch an Viererkomplexen zu prüfen.

Hätte die Tschermaksche Regel³⁾ die Bedeutung eines strengen Gesetzes, so müßte man gerade unter den Verbindungen mit der Koordinationszahl »Sechs«, zumal bei denen mit dreiwertigem Zentralatom, eine beträchtliche Anzahl trigonal kristallisierender Substanzen finden. Das ist so wenig der Fall, daß an Verbindungen von so ausgesprochen trigonaler Formelsymmetrie wie $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ und CoCy_6K_3 die Regel niemals abgeleitet worden wäre. Eine noch nicht vollendete möglichst systematisch durchgeführte Untersuchung von Kobalthexamminverbindungen wird das deutlich

1) P. Niggli, Zeitschr. für anorg. u. allgem. Chem. 1916, **94**, 240.

2) Nach Johnsen, Centralbl. f. Min. usw. 1916, 385, ist die Gruppe CO_3 durch einen besonders festen Zusammenhalt ausgezeichnet, wie aus der Diskussion der Translationserscheinungen hervorgeht.

3) G. Tschermak, Tsch.s mineralog. Mitteilungen, 1903, **22**, 393.

P. Niggli, diese Zeitschr. 1921, **56**, 174 ff.

F. Zambonini, Atti della R. Acc. usf., zitiert und ergänzt in vorstehender Abhandlung P. Niggli.

zeigen. Daß überhaupt für Strukturen von Körpern mit den Baugruppen AB_3 die Tschermaksche Regel häufig auftritt, hat offenbar in folgendem seinen Grund: Legen wir Fig. 2 auf Seite 176 der Nigglichschen Arbeit (l. c.) zugrunde, so ist jedenfalls diejenige Struktur als eine besonders stabile bevorzugt, bei der die A , A_1 , A_2 , ... usw. Punkte nicht wie in der Figur in den Knotenpunkten eines rhombischen, sondern eines regelmäßigen trigonalen Gitters liegen; denn dann erhalten sämtliche Punkte der $BB^I B^{II}$ -Gruppen gleichen Charakter, da sie dann mit den A -Punkten auf den gleichen Symmetrieachsen der betreffenden Netzebenen liegen, also der unterschiedliche Charakter von B^I und B^{II} gegenüber B verschwunden ist. Liegen dann die A - und B -Punkte, wie das bei einfach atomaren Komplexen wie CO_3 , NO_3 , AsS_3 vermutlich der Fall ist, in einer Ebene, so ist für die im Sinne Werners in der äußeren Sphäre liegenden — in Lösung vom Molekül abionisierenden — Atome Ca , Na , Ag_3 eine zu der des $A-B$ -Punkts symmetrische Lage durchaus wahrscheinlich, und damit die trigonale Symmetrie des gesamten Gitters erfüllt. Das zahlreiche Vorkommen pseudohexagonaler Kristallstrukturen stellt Annäherungen an diesen Grenzfall dar.

Liegen dagegen die sechs um ein Zentralatom koordinierten Atome oder Atomgruppen nicht mit diesem in einer Ebene, wie es nach der Wernerschen Anschauung eben der Fall sein müßte, so sind viel mehr Möglichkeiten unsymmetrischer Anlagerung der in äußerer Sphäre stehenden Atome gegeben, und die Grundbedingung der Tschermakschen Regel könnte schon allein durch diese Tatsache in der Symmetrie des Kontinuums verschleiert werden, selbst wenn sie im Diskontinuum in der Anordnung und Parallelstellung der oktaedrischen Baugruppen vorhanden wäre. Es würde sich also in erster Linie einmal darum handeln, den Einfluß der in äußerer Sphäre stehenden Atome so weit als irgend möglich auszuschalten, d. h. Körper kristallographisch zu untersuchen, die nur aus den von sechs Resten umgebenen Zentralatomen aufgebaut sind. Dabei müßten die koordinierten Reste im günstigsten Falle aus Atomen bestehen oder die Radikale möglichst klein, chemisch gesprochen möglichst leicht sein, also aus wenigen Atomen mit kleinem Atomgewicht bestehen. Derartige Körper wären also unter den Hexahalogeniden von Molybdän oder Wolfram zu suchen, die sich aber bisher noch nicht in genügend ausgebildetem Zustande kristallisieren ließen. Die nichtionisierenden Komplexverbindungen vom Typus des Kobalttriammintrinitrits haben zwar keine Atome in äußerer Sphäre, dagegen zwei verschiedene Radikale in der inneren, und sind infolge dieser Eigenschaft ungeeignet, grundlegende Anschauungen gewinnen zu lassen. So bleiben nur Doppelverbindungen übrig, zusammengesetzt aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Wernerschen Oktaederkomplex, die sich leicht nach folgendem Gleichungsschema: $[Me(NH_3)_6]Ac_3 + [MeAc_6]me =$

$[Me(NH_3)_6][MeAc_6] + 3 Ac me$ darstellen lassen ($Me = 3$ wertiges Metall, $me = 1$ wertiges Metall, $Ac = 1$ wertige Säuregruppe) und die, obwohl seit langem bekannt, noch niemals kristallographisch untersucht wurden.

Solche Körper stellen wieder binäre Verbindungen dar, in denen an Stelle der Atome, z. B. des Chlors im Chlorkalium, der Rest $[MeAc_6]$, an Stelle des Kaliums der Rest $[Me(NH_3)_6]$ steht. Beide haben die dreifache elektrische Ladung wie ein Atom Cl oder K infolge der Dreiwertigkeit des Zentralatoms. Nach den von Kossel vertretenen Anschauungen ist die den Zusammenhang einer solchen Verbindung darstellende »Valenz« nichts anderes als das durch den Elektronenaustausch bedingte elektrostatische Kraftfeld, das in der älteren Schreibweise durch Punkte oder Striche dargestellt wurde, ohne daß aber damit eine bestimmte Lokalisierung der Valenzkräfte angedeutet werden dürfte. Da nun die für die Kristallstruktur bestimmenden Kräfte ebenfalls elektrostatischer Natur sind (Fajans, Grimm¹⁾), so müßten sie unabhängig von der Anzahl der das elektrostatische Feld verursachenden Elektronen sein, und Körper des genannten Typus wohl vergleichbar mit den einfachen binären Verbindungen sein. Es wird daher die Annahme eines analogen Gitters für die Schwerpunkte der diese Verbindungen bildenden positiven und negativen Komplexe zulässig sein, und wenn wir den einzelnen Komplexen eine oktaedrische Anordnung der Radikale NH_3 und Ac um die Zentralatome Me vorläufig zuerkennen wollen, werden noch bestimmte Vorstellungen über die Lage dieser Wernerschen Oktaeder abzuleiten sein.

Denkt man sich in einem kubischen Gitter von der Art des Chlorkaliums die K -Atome von den Ammino-Oktaedern, die Cl -Atome von den Acido-Oktaedern ersetzt, und zwar so, daß die Achsen der zwei Scharen von Oktaedern den Hexaederkanten des angenommenen Gitters parallel laufen, alle Oktaeder also einander parallel stehen, so folgte aus dieser Anordnung eine kubische Gesamtsymmetrie. Es wäre diese eine a priori durchaus mögliche Struktur für die in Frage stehenden Doppelkomplexe. Tatsächlich aber zeigen die Verbindungen $[Co(NH_3)_6][CoCy_6]$ mit ihren Isomorphen, wo Cr , Fe , Mn an Stelle von Co eintreten kann, sowie die entsprechenden Oxalate trigonale Kristallsymmetrie. Das würde bei parallel gestellten Oktaedern bedingen, daß die Achsen der einzelnen Baugruppen-Oktaeder nicht mehr mit den Symmetrieebenen der trigonalen Gesamtstruktur zusammenfallen würden; das ist nach den aus der Tschermakschen Regel abgeleiteten Vorstellungen nicht sehr wahrscheinlich, der ja gerade ein möglichstes Zusammenfallen des Symmetriecharakters der Baugruppen mit dem der Gesamtstruktur zugrunde liegt. Nimmt man dagegen an — immer noch unter der Voraussetzung eines kubischen Schwerpunktgitters nach Art des

1) Noch unveröffentlicht.

Chlorkaliums — daß ein Ammino-Oktaeder in bezug auf ein Acido-Oktaeder in Zwillingstellung nach einer Oktaederfläche steht, so muß die Gesamtstruktur infolge der Verteilung der koordinierten Reste trigonale Symmetrie annehmen, trotz des kubischen Charakters des Zentralatomgitters! Diese Anordnung ist in Fig. 4 dargestellt. Die Ammino- und Acido-Oktaeder sind durch etwas verschiedene Größe unterschiedlich veranschaulicht. Oktaeder *A* steht zu *B* in Zwillingstellung in bezug auf die horizontale Oktaederebene, der Ort von *A* entspreche z. B. einem Chlor-, der von *B* einem Natriumatom im Chlornatriumgitter. Alle übrigen gleichartigen Baugruppen sind diesen beiden Stellungen parallel. Dadurch, daß die Oktaederflächen nicht kubische Symmetrieebenen sind, hier aber eine davon als Zwillingsebene zur Symmetrieebene zwischen zwei benachbarten Oktaedern gemacht wird, erhält nur die auf dieser bevorzugten *O*-Ebene normale Raumdiagonale die Natur einer dreizähligen Achse und unterscheidet sich dadurch von den drei übrigen untereinander gleichwertigen Raumdiagonalen des dem kubischen Schwerpunktgitter zugrunde liegenden Einheitswürfels. Sie ist in der Fig. 4 strichpunktiert.

In dieser Ausbildung läge der Sonderfall eines 90° -Rhomboeders vor, mit einer im übrigen vollkommen trigonalen Natur. Tatsächlich zeigen nun die beobachteten Rhomboeder der Doppelkomplexe nicht α -Winkel von 90° , sondern etwa 112° . Entweder hat demnach in der Richtung der trigonalen *c*-Achse im Vergleich mit der des 90° -Rhomboeders eine starke Kontraktion stattgefunden, oder es ist das (angenähert) 112° -Rhomboeder nicht als $R = \{100\}$, sondern als $-\frac{1}{2}R = \{110\}$ aufzufassen mit einem ihm entsprechenden *R* von etwa $95\frac{1}{2}^\circ$ α -Winkel bei sonst identischer Struktur. Die Kontraktion wäre dann nur gering, aber auch wie im ersten Falle senkrecht zu der einen Schar von abwechselnd mit lauter positiv und lauter negativ geladenen Komplexen besetzter Ebenen gelegen. Da nun die 112° -Rhomboeder auch Spaltbarkeit zeigen, so läuft die Sache schließlich auf die Frage hinaus: muß man — wie bisher meist angenommen — ein Spaltungs-rhomboeder unter allen Umständen zum Grundrhomboeder nehmen, oder ist nicht ein dem 90° Rhomboeder angenähertes der gleichen Struktur vorzuziehen? Bei der auch anderwärts wahrscheinlichen Verwandtschaft zwischen kubischen und trigonalen Gittern scheint diese Fragestellung durchaus berechtigt zu sein.

Es ist natürlich nicht ganz korrekt und nur näherungsweise zulässig, in der bisherigen Art mit Wernerschen Oktaedern zu operieren. Es wäre das nur zulässig, wenn die sechs koordinierten Bestandteile aus Atomen ohne irgendwelche Eigensymmetrie beständen. Das Wiederauftreten trigonaler Symmetrie bei den Doppelkomplexen gemäß der Tschermakschen Regel scheint aber doch sehr für die oktaedrische Anordnung der koordinierten Reste zu sprechen, weil durch sie mehrere parallele, von verschiedenen Atomen besetzte Netzebenen mit zum mindesten trigonaler Schwerpunktsbesetzung sich zwanglos ergeben, die die trigonale Kontinuumssymmetrie wahrscheinlich machen. Je größer die koordinierten Reste sind, mit umso größerer Wahrscheinlichkeit werden Abweichungen von der Tschermakschen Regel auftreten, und in der Tat zeigen denn auch die Doppelkomplexe mit sechs koordinierten Harnstoffmolekülen keine trigonale Symmetrie, lassen aber in den wohlkristallisierten Trioxalatochromverbindungen noch deutliche Beziehungen zum hexagonalen System erkennen.

Andererseits werden sicher vorhandene kleine Deformationen der Wernerschen Oktaeder ohne Störung der trigonalen Symmetrie in das Gesamtgitter mit aufgenommen. So kann ein Ammoniakmolekül in der Hexammingruppe durch ein Wassermolekül ersetzt werden, und trotzdem erscheint das Hexacyano-aquopentamminsalz dem Hexamminkörper geometrisch streng isomorph. Nimmt man für das Verhältnis der von den Wernerschen Oktaedern eingenommenen Räume zu den dazwischen liegenden Räumen dieselbe Größenordnung wie für das Verhältnis von Elektronenkuben und deren Abständen voneinander an, und letztere beträgt nach K. Fajans und K. F. Herzfeld¹⁾ mehr als das Doppelte der Summen der halben Kantenlängen der ϵ -Kuben, so wird die geringe Wirkung des Ersatzes eines Ammoniak- durch ein Wassermolekül durchaus verständlich.

Eine derartige »Isomorphie« von Wasser und Ammoniak ist natürlich nicht schlechtweg als eine isomorphe Vertretung wie Mg und Fe , Mn usw. zu betrachten, sondern lediglich als Folge der oben betrachteten räumlichen Verhältnisse, vielleicht vergleichbar mit jener »isomorphen« Vertretung von Sauerstoff durch Fluor anzusehen, in Verbindungen wie $MoOF_6Zn \cdot 6H_2O$ und $MoO_2F_4Zn \cdot 6H_2O$ ²⁾; in denen spielt vermutlich die »Platzfrage« eine größere Rolle als der verwandte chemische Charakter von Fluor und Sauerstoff.

Wie schon erwähnt, verhalten sich die Hexammin-Trioxalat Doppelkomplexe z. B. $[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ kristallographisch ganz wie die Hexacyanoverbindungen, kristallisieren sogar mit ganz ähnlichem Rhomboederwinkel, enthalten aber noch drei Moleküle Wasser, für welch

1) Zeitschrift für Physik, 1920, 309.

2) Vgl. Groth, Chem. Krystallogr. I, 464, 574, 602 u. u.

letztere man also eine irgendwie trigonal symmetrische Einlagerung dieser drei Wassermoleküle annehmen muß. Es scheint, daß diese Wassermoleküle sich mit einer nur geringen Änderung der Gesamtstruktur entfernen lassen, doch konnte die mögliche Analogie zu dem Wassergehalt mancher Zeolithe mangels gewisser experimenteller Vorrichtungen, die erst noch geschaffen werden, noch nicht mit der wünschenswerten Schärfe nachgewiesen werden.

Kobalt- und Chromhexammin-hexanitritokobaltiat zeigen in winzigen mikroskopischen Kriställchen ausgesprochen pseudokubische Formen, ähnlich wie sie vom Kaliumoxyfluoro-Uranat beschrieben sind; die einzelnen Teile der komplizierten Zwillingsverwachsungen sind schwach doppeltbrechend, jedoch für exakte Bestimmung zu klein. Kobalt- und Chromhexammin-hexarhodanatochromiat kristallisieren ebenfalls zu klein und unvollkommen, um eine sichere Kristallbestimmung zuzulassen; sie sind indessen nicht trigonal, möglicherweise aber pseudotrigonal oder pseudokubisch.

Auch Doppelverbindungen von nicht gleichwertigen Oktaederkomplexen können trigonale Kristallsymmetrie zeigen; es konnte bisher nur die Verbindung $[Cr(NH_3)_6]_2[PtCl_6]_3 \cdot 6 H_2O$ und die analoge *Co*-Verbindung untersucht werden, denen sich das gleichfalls trigonal kristallisierende $[Cr \text{ Harnst.}_6]_2[PtCl_6]_3 \cdot 2 H_2O$ von Sell, gemessen von Lewis anschließt. Ob der Wassergehalt von zwei Molekülen nicht durch $3 H_2O$ zu ersetzen ist, ist bei dem großen Gewicht der übrigen Bestandteile nicht sicher zu entscheiden, aber wahrscheinlich. Diese Verbindungen wären abgesehen vom Wassergehalt den Sesquioxiden dreiwertiger Metalle zu vergleichen, in denen an Stelle der Atome je ein zweiwertiger bzw. dreiwertiger Oktaederkomplex eingetreten ist, einem Bauplan von Fig. 2 entsprechend. Da aber in diesem Falle schon bei der atomaren Besetzung der Gruppe Me_2O_3 eine trigyrische Raumanordnung entsteht, kann über die Stellung der »Oktaeder« nichts ausgesagt werden.

Zusammenfassend ergibt sich aus den mitgeteilten Beobachtungen: Die bei Verbindungen mit Wernerschen Oktaedern selten erfüllte Tschermarksche Regel tritt in zahlreichen Fällen wieder in Erscheinung, wenn der störende Einfluß der in äußerer Sphäre stehenden Atome oder Radikale ausgeschaltet wird. Das beweist, daß in solchen Körpern Baugruppen mit trigonalen Symmetrieachsen vorhanden sind, eine Tatsache, die sich zwanglos aus der Annahme der Wernerschen Oktaeder ergibt. Im Verein mit den heutigen Anschauungen über Valenz und der Kenntnis der Gitter einfacher binärer Verbindungen läßt sich für die besprochenen Doppelkomplexe ein trigonal deformiertes Gitter vom Chlorkaliumtypus mit großer Wahrscheinlichkeit

Fig. 2.

ableiten, wobei die positiven und negativen »Oktaeder« in Zwillingsstellung stehen.

Experimenteller Teil.

Die meisten Kristalle der im folgenden beschriebenen Körper zeichnen sich in unangenehmer Weise durch ihre Kleinheit aus, eine Erscheinung, die sich bei vielen hochmolekularen und verhältnismäßig schwerlöslichen Körpern findet. Es waren häufig Flächen mit den Ausmaßen von 0,1—0,4 mm im Goniometer einzustellen; wenn die Flächenbeschaffenheit gut ist, — und das ist bei kleinen Kristallen im Durchschnitt öfters der Fall als bei großen —, so geben Flächen mit 0,22 mm mit der gewöhnlichen, etwa zweimal vergrößernden Ableselinse (»γ«, Fueß) durchaus gut einstellbare Reflexe, ohne daß man zu der Verkleinerungslinse zu greifen braucht. Die Schwierigkeit der Messung von weniger als etwa 0,5 mm in den Durchmessern betragenden Kristallen liegt einzig in der Orientierung, d. h. im richtigen Aufsetzen, was eben Übungssache ist. Am vorteilhaftesten ist es, ein derartiges, kleines Kriställchen mit einer Spur Wachs an die Spitze einer abgebrochenen Nadel oder dergleichen zu setzen, und diese erst in den verschiedenen notwendigen Orientierungen auf dem Goniometertischchen mit Wachs zu befestigen; auf diese Weise wird die Berührung des Kristalls mit dem Klebemittel auf ein Mindestmaß beschränkt, und man behält leichter die Übersicht über die blank bleibenden Flächen, als wenn man den Kristall selbst jedesmal in anderer Orientierung mit Wachs anklebt. Ich wurde bei diesen oft sehr mühseligen Messungen aufs freundlichste von Herrn Dr. Franz Müller unterstützt, wofür ihm auch an dieser Stelle nochmals herzlichst gedankt sei.

Doppelverbindungen aus je einem Hexammin- und einem Hexacyanokomplex.

Es handelt sich hier um die Kombinationen der Hexacyano-, Kobalt-, Eisen-, Chrom- und Manganikomplexe mit den Hexamminkomplexen von Kobalt und Chrom. Die ersteren werden in Form der Kaliumsalze, die letzteren als Chloride oder Nitrate als Ausgangsmaterialien verwendet. Aus den jeweiligen wässrigen Lösungen je eines Körpers der beiden Gruppen fällt beim Zusammengießen der beiden der entsprechende Doppelkomplex als schwerlöslicher Niederschlag aus, während Kaliumchlorid bzw. Nitrat in Lösung geht nach dem allgemeinen Schema

Im allgemeinen sind die Niederschläge sehr feinpulverig, aber immer kristallinisch und gut filtrierbar. Um sie in meßbarer Form zu erhalten, ist es notwendig, die Lösung der Komponenten in ein gewisses Volum Wasser ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ l) von etwa 30—40° C langsam eintropfen zu lassen bis zum Beginn einer feinen Trübung; läßt man dann die Flüssigkeit recht langsam erkalten, so entstehen manchmal bis 2—3 mm lange und bis 0,5 mm dicke Kristalle. Kleine Zusätze von Salzsäure oder Ammoniak zeigen keine wesentlichen Vorteile vor rein wässrigen Lösungen. Dagegen sind die Doppelkomplexe

in 10—20% iger Chlorammonlösung wesentlich reichlicher als in reinem Wasser löslich, und man kann sie daher durch teilweises Eindunsten aus Chlorammonlösung umkristallisieren; wenn die Konzentration des Chlorammoniums durch fortschreitendes Eindunsten sehr groß wird, können die ausgeschiedenen Kristalle wieder in Lösung gehen. Ähnlich verhält sich auch Cyankaliumlösung.

Mit Ausnahme der Manganverbindungen sind diese Doppelverbindungen durchaus stabile Körper, die trocken ohne Zersetzung auf 150° erhitzt werden können; Umwandlungserscheinungen, die auf Polymorphie deuten, wurden dabei nicht beobachtet.

Kobalthexammin-hexacyanokobaltlat = $[Co(CN)_6][Co(NH_3)_6]$.

Die Verbindung wurde zuerst von Gibbs und Genth¹⁾ später von Jörgensen²⁾ dargestellt und analysiert.

0,1749 g lufttrockene Substanz wurden verglüht und die gebildeten Kobaltoxyde durch mehrfaches Abrauchen mit Schwefelsäure in $CoSO_4 = 0,1423$ g übergeführt, entsprechend 30,97% Co gegen 31,33% Co berechnet; der etwas zu geringe Kobaltgehalt dürfte auf adhärerendes oder eingeschlossenes Wasser zurückzuführen sein, da bei Vorhandensein von nur einem Molekül Wasser der Kobaltgehalt auf 29,90 heruntergeht. Auch nach Jörgensen ist die Substanz wasserfrei. Die sicherste Entscheidung über den Wassergehalt würde die Elementaranalyse bringen; leider aber ist es im Augenblick infolge des niedrigen Gasdruckes nicht möglich, im Laboratorium des mineralogischen Instituts Verbrennungsanalysen auszuführen; ein elektrischer Ofen ist nicht vorhanden.

Kristallsystem: Trigonal. $\alpha = 112^\circ 45\frac{1}{2}'$ ($a : c = 1 : 0,4946$).

Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$, selten $c\{111\}$.

Unter dem Mikroskop zeigen die Kristalle häufig pseudorhombendodekaedrischen Habitus; bei vorsichtigem Kristallisieren herrscht die Prismenzone vor und zeigt etwas Längsstreifung. Fig. 3.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$50^\circ 52\frac{1}{2}'$
$r : c = (100) : (111) =$	$29^\circ 44'$	ca. 30
$a : a = (10\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	60 0	59 59

Deutlich spaltbar nach r .

Optisch einachsig; das Interferenzbild zeigt beim Drehen zwischen gekreuzten Nikols keine Unregelmäßigkeit. Optisch positiv.

Farbe rötlich orange, kaum erkennbarer Dichroismus, die Schwingungen parallel der c -Achse (extraord. Strahl) sind reiner gelb, senkrecht dazu etwas blasser mit einer Nuance nach Braun.

Spez. Gewicht: 1,700 bei 15°.

1) Researches on the Ammonia-Kobalt-Bases. Washington 1856, 48. — Journ. f. prakt. Chemie 1857, 72, 164.

2) Journ. f. prakt. Chemie 1887 [2], 35, 447.

Kobalthexammin-hexacyanoferratoat = $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$.

Zuerst dargestellt von Gibbs und Genth (l. c.); später von Braun¹⁾.

In kaltem Wasser nahezu unlöslich, löst sich merklich in warmem, doch scheidet sich daraus die Verbindung nicht unzersetzt ab, sondern es bilden sich nur braune Häute. Ziemlich leicht löslich in warmer, etwa 20%iger Chlorammonlösung, beim Erkalten Ausscheidung von meßbaren Kristallen. Auch aus Lösungen in sehr verdünnter Salzsäure sind Kristalle zu gewinnen, solange nicht die Erhöhung der *HCl*-Konzentration durch Eindunsten zersetzend einwirkt.

Trigonal; $\alpha = 112^\circ 46'$ ($a:c = 1:0,4943$).

Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$. Meist nach der Prismenzone mehr oder weniger verlängerte Pseudorhombendodekaeder.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*50^\circ 54'$
$r:c = (100):(111) =$	$29^\circ 43'$	—
$a:a = (10\bar{1}):(1\bar{1}0) =$	60 0	60 0

Das Interferenzbild konnte wegen der Kleinheit der Kristalle nicht erhalten werden.

Optisch positiv. Farbe orangegelb, ohne erkennbaren Dichroismus.

Deutlich spaltbar nach r .

Kobalthexammin-hexacyanomanganat = $[Co(NH_3)_6][Mn(CN)_6]$.

Die Verbindung fällt zwar sofort beim Zusammenbringen äquimolekularer Lösungen von Kobalthexamminsalz und Manganicyanidcyankalium aus als bräunlich-fleischroter Niederschlag, zersetzt sich aber mit Wasser so rasch, daß alle weiteren Versuche mit diesem Körper unmöglich waren.

Kobalthexammin-hexacyanochromat = $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$.

Zuerst dargestellt von Braun²⁾, dann von Pfeiffer und Haimann³⁾, die diesen Körper hinsichtlich seiner Isomerie mit der Chromammin-Kobaltcyanidverbindung chemisch untersuchten.

Meßbare Kristalle wurden wieder aus Chlorammonlösung erhalten.

Trigonal; $\alpha = 112^\circ 54\frac{1}{2}'$ ($a:c = 1:0,4944$).

Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$. Meist prismatisch nach a , weniger pseudorhombendodekaedrisch.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*50^\circ 34'$
$r:c = (100):(111) =$	$29^\circ 33\frac{1}{2}'$	—
$a:a = (1\bar{1}0):(10\bar{1}) =$	60 0	59 59

1) Annalen der Chemie 1863, 125, 182.

2) Annalen der Chemie 1906, 346, 73.

3) Journ. f. prakt. Chemie 1884 [2], 30, 30.

Ungestörtes Interferenzbild optisch einachsiger Kristalle. Optisch positiv. Farbe orangegelb; sehr schwacher Dichroismus, ε etwas heller als ω . Deutlich spaltbar nach r .

Chromhexammin-hexacyanokobaltiat = $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

Zuerst dargestellt von Jørgensen¹⁾, dann von Pfeiffer und Haumann (l. c.).

Kristalle sowohl aus Chlorammoniumlösung als aus langsam abkühlender Lösung in Wasser.

Trigonal; $\alpha = 112^\circ 46'$ ($a : c = 1 : 0,4943$).

Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$. Prismatisch nach a , auch Pseudorhombendodekaeder.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*50^\circ 50\frac{1}{2}'$
$r : c = (100) : (111) =$	$29^\circ 43'$	—
$a : a = (1\bar{1}0) : (10\bar{1}) =$	60 0	60 0

Interferenzbild nicht beobachtet. Optisch positiv.

Farbe gelb, ohne erkennbaren Dichroismus.

Deutlich spaltbar nach r .

Chromhexammin-hexacyanomanganat = $[Cr(NH_3)_6][Mn(CN)_6]$.

Die Verbindung fällt sofort beim Zusammengießen der Lösungen der Komponenten als gelblich brauner Niederschlag aus. Im Vergleich mit dem analogen Kobalthexamminsalz ist sie etwas beständiger, zersetzt sich aber in wässriger Lösung immer noch ziemlich rasch unter Ausscheidung brauner Manganhydroxyde. In sehr verdünnter Salzsäure sehr rasch, in Chlorammoniumlösung etwas weniger rasch als in reinem Wasser zersetzlich. Auch Zusatz von Glycerin oder Mannit zur Lösung in Chlorammonium führte nicht zu meßbaren Kristallen. Dagegen gelang es, aus warmer Cyankaliumlösung (etwa 10%ig) sehr kleine, aber doch meßbare Kristalle zu erhalten. Die trockene Substanz wird in einigen Tagen zum Teil braun und scheidet Mangan- und Kobaltoxyde aus.

Trigonal; $\alpha = 112^\circ 47'$ ($a : c = 1 : 0,4939$).

Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$. Nach der Prismenzone schwach verlängerte Pseudorhombendodekaeder.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (100) : (010) =$	—	$*50^\circ 49'$
$r : c = (100) : (111) =$	$29^\circ 42'$	—
$a : a = (1\bar{1}0) : (10\bar{1}) =$	60 0	59 58

Farbe bräunlichgelb, ε etwas heller als ω . Optisch positiv.

Deutlich spaltbar nach r .

1) Journ. f. prakt. Chemie 1884 [2], 30, 30.

Chromhexammin-hexacyanoferriat = $[Cr(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$.

Zuerst dargestellt von Jörgensen (l. c.). Meßbare Kristalle wurden aus Chlorammonlösung erzielt.

Trigonal; $\alpha = 112^\circ 42'$ ($a:c = 1:0,4968$).

Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$. Prismatisch nach der c -Achse.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*54^\circ 03'$
$r:c = (100):(111) =$	$29^\circ 50\frac{1}{2}'$	—
$a:a = (10\bar{1}):(1\bar{1}0) =$	60 0	60 0

Interferenzbild nicht beobachtet. Optisch positiv.

Farbe hellorange gelb, ε etwas heller als ω .

Deutlich spaltbar nach r .

Chromhexammin-hexacyanochromiat = $[Cr(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$.

Zuerst dargestellt von Jörgensen (l. c.).

0,1456 g Substanz ergaben nach dem Verglühen 0,0608 g $Cr_2O_3 = 28,61\%$ Cr gegen 28,73% Cr berechnet.

Meßbare Kristalle durch langsame Abkühlung der Lösung der Komponenten.

Trigonal; $\alpha = 112^\circ 52'$ ($a:c = 1:0,4906$).

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*50^\circ 32'$
$r:c = (100):(111) =$	$29^\circ 31\frac{1}{2}'$	—
$a:a = (10\bar{1}):(1\bar{1}0) =$	60 0	60 04

Interferenzbild ungestört. Optisch positiv.

Farbe gelb, am hellsten von allen derartigen Körpern ohne erkennbaren Dichroismus.

Deutlich spaltbar nach r .

Der Kobalthexamminkomplex erteilt den beschriebenen Verbindungen einen etwas tieferen, d. h. mehr gegen Rot liegenden Farbenton als der analoge Chromhexamminkomplex; unabhängig davon ist jedoch der Charakter der Doppelbrechung, der bei allen Verbindungen positiv ist. Alle zeigen ferner eine nicht gerade vollkommene aber deutliche Spaltbarkeit nach dem Rhomboeder, und im Verein mit der großen Winkelähnlichkeit sind diese Verbindungen wohl als isomorphe Gruppe aufzufassen.

Doppelverbindungen aus einem Aquopentammin- und einem Hexacyanokomplex.

Kobaltaquopentammin-hexacyanokobaltiat = $[Co(NH_3)_5H_2O][Co(CN)_6]$.

Zuerst dargestellt von Gibbs und Genth (l. c.), dann Braun (l. c.), Christensen¹⁾ und Jörgensen (l. c.). Nach letzterem enthält die Verbindung ein Mol. Wasser, was aber nach den vollkommen analogen Eigenschaften der Kristalle wie bei den Kristallen der Hexamminreihe nicht wahrscheinlich ist. Die Entscheidung könnte wieder nur die Elementaranalyse treffen, die von keinem der Autoren ausgeführt wurde.

Der Körper ist in Wasser etwas löslicher als die entsprechende Hexamminverbindung, und man erhält immer meßbare Kristalle, wenn man etwa $\frac{1}{4}$ l Wasser von 30° mit den Lösungen von Aquopentamminchlorid und Kobaltkaliumcyanid bis zur eben beginnenden Ausscheidung versetzt und langsam abkühlen läßt.

Trigonal; $\alpha = 112^\circ 25\frac{1}{2}'$ ($a : c = 1 : 0,4994$).

Beobachtete Formen: $r\{400\}$, $a\{40\bar{1}\}$, meist als Pseudorhombendodekaeder ausgebildet mit wenig verlängerter Prismenzone.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (400) : (040) =$	—	$*54^\circ 14\frac{1}{2}'$
$r : c = (400) : (444) =$	$29^\circ 57'$	—
$a : a = (40\bar{1}) : (40\bar{1}) =$	60 0	60 0

Normales Interferenzbild einachsiger Kristalle; prächtig granatrote Farbe, schwacher Dichroismus; die Schwingungen des ordentlichen Strahles sind etwas tiefer, mehr gegen blau, die des außerordentlichen mehr etwas gegen gelb gefärbt. Optisch positiv.

Deutliche Spaltbarkeit nach r .

Spez. Gewicht: 1,730 bei 15°.

Kobalthexammin-hexacyanoferroat = $[Co(NH_3)_5H_2O][Fe(CN)_6]$.

Zuerst dargestellt von Gibbs und Genth (l. c.).

Die Verbindung kristallisiert weniger gut als das Kobaltsalz.

Trigonal; $\alpha = 112^\circ 29\frac{1}{2}'$ ($a : c = 1 : 0,4979$).

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (400) : (040) =$	—	$*54^\circ 8\frac{3}{4}'$
$r : c = (400) : (444) =$	$29^\circ 54'$	—
$a : a = (40\bar{1}) : (40\bar{1}) =$	60 0	60 0

Farbe bräunlich rot; ϵ mehr nach gelb, ω mehr nach rot gefärbt. Optisch positiv.

Deutlich spaltbar nach r .

1) Journ. f. prakt. Chemie 1884 [2], 28, 50.

Kobaltaquopentammin-hexacyanochromiat = $[Co(NH_3)_5H_2O][Cr(CN)_6]$.

Zuerst dargestellt von Christensen (l. c.).

Kristallisiert wie die Kobaltverbindung gut.

Trigonal; $\alpha = 112^\circ 42\frac{3}{4}'$ ($a:c = 1:0,4948$).

Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $a\{10\bar{1}\}$. Vorwiegend pseudorhomben-dodekaedrischer Habitus.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (100):(010) =$	—	$*50^\circ 53'$
$r:c = (100):(111) =$	$29^\circ 44\frac{1}{2}'$	—
$a:a = (10\bar{1}):(1\bar{1}0) =$	60 0	60 0

Normales Interferenzbild einachsiger Kristalle.

Farbe der des Kobaltits sehr ähnlich; ϵ etwas gelblicher als ω . Optisch positiv.

Deutlich spaltbar nach r .

Die Ersetzung eines Moleküles Ammoniak durch ein Molekül Wasser in dem ursprünglichen Hexamminkomplex macht sich also hauptsächlich nur in der Verschiebung der Farbe von Orange nach Rot bemerkbar, während die übrigen Eigenschaften nicht prinzipiell geändert werden.

Doppelverbindungen aus je einem Hexammin- und je einem Hexanitrokomplex.

Kobalthexammin-hexanitritokobaltiat = $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Jörgensen¹⁾ dargestellt. Sie fällt beim Versetzen von Lösungen der Kobalthexamminsalze mit Lösung von Kobaltinatriumnitrit als sehr schwer löslicher, feinpulveriger gelber Niederschlag aus, und es war nicht möglich, sie durch Variationen der Fällungsbedingungen oder Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungen von Ammonsalzen oder Nitriten in deutlich meßbarer Form zu erhalten. Unter dem Mikroskop ist nur der pseudokubische Charakter dieser Verbindung festzustellen; man erhält sehr häufig solche, die im Typus ganz denen von Kaliumoxyfluorouranat²⁾ gleichen; oft sind die Einzelindividuen der Durchwachsungszwillinge noch länger prismatisch ausgebildet, so daß sechsstrahlige Sternchen entstehen, die auch Jörgensen schon beobachtet hat; vielfach beobachtet man nur pseudooktaederische Gebilde. Es ist schwache Doppelbrechung vorhanden, aber keine genaue optische Orientierung möglich. Die Verbindung mit Chrom an Stelle von Kobalt im Hexamminkomplex verhält sich ganz ähnlich.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1894, 5, 177.

2) Groth, Chem. Kryst. I, 1906, 588, Fig. 382.

Doppelverbindungen von je einem Hexammin- und je einem Hexarhodanatokomplex.

Kobalthexammin-hexarhodanatochromiat, Trihydrat =

Beim Versetzen einer Kobalthexamminsalzlösung mit nur kleinen Mengen von Chromkaliumrhodanid fällt in feinen glänzenden Schüppchen die Doppelverbindung aus. Ganz ebenso verhält sich Chromhexamminsalz.

Beide Verbindungen, Kobalt- wie der Chromkörper, sind äußerst schwer löslich und ließen sich weder durch verschiedene Ausfällungsbedingungen noch durch Lösen in Rhodansalzlösungen in eine kristallographisch bessere Form bringen, als sie beim langsamen Ausfällen entsteht.

Trocken erhitzt schmilzt die Chromverbindung zu einer schwärzlichgrünen Masse, die dann bei andauerndem Erhitzen ins Glühen gerät und ohne weitere Wärmezufuhr zu Cr_2O_3 verglimmt.

0,1040 g Subst. ergaben 0,0262 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 17,25\%$ Cr gegen 17,13% theoret.
 0,3072 „ „ „ 0,0768 „ „ = 17,11% „ „ 17,13% „ „

Infolge der ungünstigen Kristallisationsverhältnisse ist eine sichere Kristallbestimmung nicht möglich. Das Kobaltiat zeigt im Mikroskop sehr kleine rechtwinkelige Blättchen mit diagonalen Auslöschung; der Winkel der Begrenzungskanten ist indessen nicht ganz konstant, sondern schwankt zwischen 90—94°. Fig. 4. Manche der kleinen Blättchen machen den Eindruck von Rhomboedern mit einer vorherrschend ausgebildeten Fläche; da aber über die Flächenwinkel nichts auszusagen ist, kann ebensogut eine monokline Kombination vorliegen. Das Chromiat zeigt ebenfalls diagonal auslöschende Blättchen, auch häufig Wachstumsformen; auch hier erscheint der Begrenzungswinkel nicht konstant, doch fanden sich keine rechtwinkligen Formen. Vorwiegend ist die längere Diagonale die Schwingungsrichtung der rascheren Welle, es kommt aber auch der gegenteilige Fall vor, was beweist, daß die Begrenzungskanten nicht von normal gebildeten Flächen gebildet sind.

Fig. 4.

Andere Rhodanatoverbindungen mit dreiwertigen Komplexen anderer dreiwertiger Metalle darzustellen, gelang nicht. Das von Vanino¹⁾ dargestellte Trikaliumwismuthrhodanid gibt mit Hexamminchloriden keine Doppelkomplexe, sondern zerfällt in Lösung. Auch Zusätze von Mannit, Glyzerin, Rhodansalzen führten nicht zu greifbaren Verbindungen.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 1906, 48, 215.

**Doppelverbindungen von einem Hexamin- und je einem
Trioxalatokomplex.**

Kobalthexammin-trioxalatokobaltiat, Trihydrat =

Zuerst dargestellt von Pfeiffer und Basci¹⁾.

Der Körper fällt beim Zusammengießen von Lösungen von Kobalthexamminsalz und Kaliumchromioxalat sofort als feinkristalliner Niederschlag aus, läßt sich aber, wenn die Lösungen vorsichtig in Wasser von etwa 30° eingetropft werden, durch langsames Abkühlen in kleinen, aber doch meßbaren Kriställchen erhalten.

Trigonal; $\alpha = 111^\circ 05'$ ($a : c = 1 : 0,5528$).

Beobachtete Formen: $c\{111\}$, $a\{10\bar{1}\}$, $r\{100\}$. Vielfach Kombination von a und c , meist a vorherrschend, aber daneben immer auch Plättchen von c mit a untergeordnet, daneben auch zahlreiche Kombinationen mit r .

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (111) =$	—	$*32^\circ 34'$
$r : r = (100) : (010) =$	$55^\circ 34'$	55 29
$a : a = (10\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	60 0	60 0

Durch sehr dünne basische Plättchen ist eben noch das dunkle Kreuz des normalen Interferenzbildes einachsiger Kristalle zu sehen, jedoch nur an so dünnen Plättchen, daß die Bestimmung des Charakters mit Gips- oder Glimmerplättchen nicht mehr möglich ist. Die Farbe der Substanz ist ein tiefes Schwarzgrün; die Einzelkriställchen zeigen einen prachtvollen Dichroismus: ε indigblau, ω turmalingrün.

Die Spaltbarkeit ist unvollkommen nach r und a .

Beim Erhitzen und beim längeren Liegen über Schwefelsäure im Exsikkator wird die Substanz rot, ohne jedoch völlig zu einem Pulver zu verwittern. Die kleinen Prismen bleiben dabei klar, löschen zwischen gekreuzten Nikols einheitlich aus und zwar parallel der c -Achse, das Interferenzbild durch basische Kriställchen gesehen, verschwindet oder wird wenigstens undeutlich und scheint sich aus verschiedenen Anteilen mit je einer normal zur Basis stehenden Achse von zweiachsiger Substanz zusammenzusetzen. Demnach scheint sich die ursprünglich trigonale Verbindung in einen pseudotrigonalen Körper umgewandelt zu haben und zwar so, daß die äußere Form und auch ein Teil der inneren Struktur sich gesetzmäßig und im wesentlichen ähnlich erhalten haben. Diese Umwandlung ist begleitet von einem Gewichtsverlust, der aber, wie mehrfache Versuche zeigten, nicht scharf zu definieren ist, jedenfalls immer den Gewichtsverlust des theoretischen Wassergehalts überschreitet. Möglicherweise

1) Annalen der Chemie 1906, 346, 52.

kann auch ein Stellungswechsel von Ammoniak und Wasser eintreten, Verhältnisse, die erst durch die gleichzeitige Bestimmung von Wasser und Kohlen- und Stickstoff durch Elementaranalyse geklärt werden können.

Mit diesem Salz sind noch analog die Verbindungen mit *Cr* und *Co* zusammengesetzt, die nur Prisma und Basis als Kristallbegrenzung zeigten und deren wichtigste Eigenschaften folgende Tabelle zeigt:

	Farbe	Dichroismus	
		ϵ	ω
$[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	Schwarzgrün	indigoblau	grün
$[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	schwärzlichgrün	» etwas heller	» etwas heller
$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	violettbraun	rötlich-blau	grünlich-hellbraun
$[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	grünlichstahlgrau, sehr dunkel	kornblumen- blau	olivgrün bis olivbraun, je nach Dicke.

Äußerlich sehen sich die beiden Körperpaare mit dem gleichen Metall in der Oxalatogruppe ähnlich; allen gemeinsam ist die verhältnismäßig geringe Absorption von ϵ im Blau und für ω im Grün. Aber da beide Farben ziemlich geringen Helligkeitswert haben, erklärt sich die Undurchsichtigkeit von relativ sehr dünnen Substanzschichten. Sie zeigen alle das normale Interferenzbild optisch einachsiger Kristalle, doch ließ sich der optische Charakter daran nicht mehr bestimmen.

Doppelkomplexe aus je einem Chromhexaharnstoff- und Hexacyanokomplex.

Chromhexaharnstoffchlorid wurde aus $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ nach P. Pfeiffer¹⁾ dargestellt; die Lösung des trigonal kristallisierenden Körpers²⁾ gibt mit den Lösungen von Kobalti-, Ferri- und Chromicyanokalium sofort Niederschläge der Doppelverbindungen, die aber nie in meßbaren Kriställchen erhalten werden konnten. Sie zeigen im Mikroskop übereinstimmende Formen:

	$[Cr(CON_2H_4)_6][Fe(CN)_6]$	$[Cr(CON_2H_4)_6][Co(CN)_6]$	$[Cr(CON_2H_4)_6][Cr(CN)_6]$
(100) : (001) =	73°	—	—
(101) : (100) =	58	56°	59°
Auslöschungsrichtung des langsameren Strahles zur <i>c</i> -Achse	16°	18°	18°

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1903, 36, 1926.

2) Lewis, Proceed. Roy. Soc. Lond. 1889, 45, 321. Ausz. Zeitschr. f. Krist. 20, 96.

Schwacher Dichroismus; die raschere Schwingung ist etwas tiefer gefärbt.

Farbe: Gelbgrün

Blaßbraungrün

Blaßblaugrün.

Über etwaige pseudotrigonale Symmetrie ist außer der Annäherung der Winkel $(100):(001)$ an 60° nichts auszusagen.

Chromhexacarbamid-trioxalatochromiat, Trihydrat, Racemat =

Diese Verbindung¹⁾ kristallisiert aus der warmen Lösung, der die Komponenten, Hexaharnstoffchromchlorid und Kaliumchromioxalat enthaltenden Flüssigkeit bald nach dem Zusammen gießen der äquimolekularen Anteile ziemlich langsam aus, und bildet von all den beobachteten Doppelkomplexen die größten Kristalle. Beim trockenen Erhitzen verliert die Substanz unter Trübung zuerst Wasser, schmilzt dann und gerät schließlich ins Glühen, das sich ohne Zufuhr von Wärme durch die ganze Masse fortpflanzt.

0,482 g Subst. ergaben 0,0290 g Cr_2O_3 entsprechend 13,39% Cr gegen 13,20 ber.
0,1830 „ „ „ 0,0358 „ „ „ 13,40% „

Triklin asymmetrisch; $a:b:c = 0,6076:1:0,7079$; $\alpha = 99^\circ 04'$; $\beta = 99^\circ 15\frac{1}{2}'$; $\gamma = 94^\circ 46'$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $\gamma\{00\bar{1}\}$, $b\{010\}$, $\beta\{0\bar{1}0\}$, $m\{110\}$, $m'\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $\mu'\{\bar{1}10\}$, $l\{0\bar{2}1\}$, $\lambda\{02\bar{1}\}$, $i\{0\bar{2}\bar{1}\}$, $p\{1\bar{1}1\}$, $\pi\{\bar{1}1\bar{1}\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $f\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $x\{131\}$, $\xi\{\bar{3}\bar{1}1\}$. Fig. 6.

Der Habitus der Kristalle ist langprismatisch nach der Zone $[100]$; das vordere Ende ist meist gut ausgebildet, das hintere keilt in unregelmäßige Spitzen und Wachstumsformen aus, selten sind beiderseitig ausgebildete Kristalle. Die Länge der Kristalle beträgt meist einige Millimeter, manchmal auch Zentimeter, die Dicke überschreitet selten 1—2 mm. Die Zugehörigkeit zur asymmetrischen Klasse beweist die häufig verschiedene Ausbildung der Prismenenden, sowie das konstant einseitige Auftreten der Flächen i , ω , f , x und ξ . Der pseudohexagonale Charakter ist einmal ausgeprägt durch die Zone $[001]$, sowie durch die Kombination von Formen des Typs $\{111\}$ mit $\{021\}$, die zusammen die bekannte pseudohexagonale Pyramide bilden. x und ξ sind stets klein. Alle Flächen zeigen lebhaften Glanz.

Fig. 6.

¹⁾ Da die Verbindungen mit dem Komplex $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ in je einer Links- und einer Rechtsform auftreten, so ist auch wahrscheinlich der vorliegende Doppelkomplex in zwei stereoisomeren Formen existent. In dem Temperaturintervall von 40° bis 40° , in dem bisher kristallisiert wurde, findet eine Spaltung in Rechts- und Linksform nicht statt; eine chemische Trennung wurde noch nicht ausgeführt, und es wird erst später darüber berichtet werden. Vgl. A. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. 1912, 45, 3061 und F. M. Jaeger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1915, 38, 247.

Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
(004):(010) = —	*80° 34'	80° 42'
(010):(110) = —	*56 20	55 44
(110):(110) = —	*62 30	64 34
(110):(010) = 64° 40'	64 40	—
(004):(110) = 77 5	77 8	76 38
(004):(110) = —	*86 35	—
(010):(021) = —	*38 39	38 38
(010):(021) = 32 45	32 40	—
(111):(004) = 50 32	50 38	—
(111):(010) = 73 59	74 02	—
(111):(004) = 62 48	62 53	—
(111):(010) = 66 36½	66 36	—
(111):(001) = 54 54	54 49	55 08
(111):(010) = 60 08	60 09	—
(021):(110) = 57 48	57 20	—
(021):(110) = 62 18½	62 19	—
(311):(110) = 26 26½	26 17	—
(131):(010) = 33 0	33 07	—

Spaltbarkeit: Vollkommen nach $c\{004\}$ und $b\{010\}$, deutlich nach $m\{110\}$.

Optische Eigenschaften: Die Ebene der optischen Achsen liegt nahezu senkrecht zur Zone $[100]$; auf b ist das Interferenzbild der einen optischen Achse angenähert normal zu b ; Achsenwinkel ziemlich klein, deutlich asymmetrische Dispersion. Die Farbe der Kristalle ist dunkel blaugrün; wenn größere Kristalle gezüchtet sein werden, wird der Dichroismus noch genau bestimmt werden.

Die isomorphe Kobaltverbindung kristallisiert nur in sehr kleinen, aber wegen ihres hohen Flächenglanzes doch noch meßbaren Kriställchen; ihre Ausbildung ist einfacher, die gemessenen Winkel sind mit in voriger Tabelle angegeben. Sie ist grünschwarz und nur in dünnsten Splittern durchscheinend. Fig. 7.

Auf c äußert sich an der Chromverbindung die Ätzung auf $c\{004\}$ mit etwas erwärmter Mutterlauge in Riefen, die der Kante $(004):(131)$ parallel laufen, während auf $\gamma\{001\}$ nur unregelmäßige Figuren entstehen. Diese Erscheinung war auf einer Anzahl von Kristallen ganz gleichartig, auch bezüglich der Orientierung der Winkel, so daß von den vier möglichen Ausbildungsweisen triklin asymmetrischer Kristalle nur eine Art vorliegt.

Fig. 7.

Doppelverbindungen von zwei Hexammin- mit drei Hexachloro-komplexen.

Kobalthexammin-hexachloroplatinat = $[Co(NH_3)_6]_3[PtCl_6]_2 \cdot 6H_2O$.

Zuerst dargestellt und analysiert von Rogojski¹⁾; dann von Gibb und Genth (l. c.). Dargestellt wurde die Verbindung nach Jörgensen²⁾ aus Natriumplatinchlorid und Kobalthexamminnitrat.

Die Kristalle sind sehr klein und zeigen nur die Kombination eines hexagonalen Prismas mit der Basis. Interferenzbild optisch einachsiger Kristalle, optisch negativ.

Farbe dunkel goldgelb, ohne deutlichen Dichroismus.

Chromhexammin-hexachloroplatinat, Hexahydrat = $[Cr(NH_3)_6][PtCl_6] \cdot 6H_2O$.

Zuerst dargestellt von Jörgensen³⁾. Die Verbindung fällt direkt als goldgelber Niederschlag beim Versetzen einer Chromhexamminlösung mit einer solchen von Natriumplatinchlorid und läßt sich aus warmem Wasser umkristallisieren.

0,1450 g ergaben 0,0651 g $Cr_2O_3 + Pt$ beim Verglühen = 44,90 %
gegen 44,97 % theor.

Die sehr kleinen Kriställchen sind sehr scharf ausgebildet, zeigen aber nur ein hexagonales Prisma mit Basis. Das Interferenzkreuz ist an den dickeren Kristallen eben zu erkennen. Optisch negativ, ohne erkennbaren Dichroismus.

1) Ann. Chim. Phys. [3], 1852, **41**, 445.

2) Journ. prakt. Chemie 1887 [2], **35**, 422.

3) Ebenda 1884 [2], **30**, 15.