

Die Kristalle als Molekülverbindungen.

VON PAUL PFEIFFER.

Durch die grundlegenden Arbeiten von LAUE¹ und W. L. und W. H. BRAGG² hat die Raumgittertheorie der Kristalle eine sichere experimentelle Grundlage erhalten. Wir sind jetzt in der Lage die gegenseitige Gruppierung der Atome in den Kristallen für einfachere Fälle mit großer Sicherheit anzugeben.

Von Elementen ist bisher nur der Kohlenstoff und zwar in Form des Diamanten eingehend untersucht worden. Bekanntlich haben W. L. und W. H. BRAGG das überraschende Resultat gewonnen, daß beim Diamanten der Aufbau derart erfolgt, daß jedes einzelne Kohlenstoffatom räumlich symmetrisch von vier anderen umgeben ist. Es lag nun nahe, anzunehmen, daß die kristallographischen Kräfte, die den Zusammenhalt und die bestimmte gegenseitige Lagerung der Atome im Diamant bedingen, mit unseren Valenzkräften übereinstimmen. Dieser Schluß ist in der Tat gezogen worden.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, daß zum Verständnis des Aufbaus der Kristalle chemischer Verbindungen unsere Valenzvorstellungen ebenfalls ausreichen, wenn wir nur außer den Hauptvalenzkräften noch die WERNERSchen Nebervalenzkräfte zu Hilfe nehmen. Das Schlußergebnis unserer Betrachtungen wird sein, daß sich die Kristalle chemischer Verbindungen direkt an die sog. „Molekülverbindungen“ anschließen. Man kann die Molekülverbindungen, insbesondere diejenigen, welche sich aus gleichen Molekülen aufbauen, geradezu als Übergangsglieder zwischen den gewöhnlichen Valenzverbindungen (Verbindungen erster Ordnung) im gasförmigen

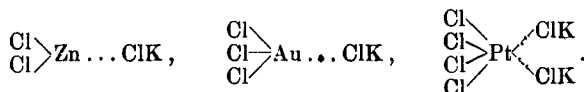
¹ FRIEDRICH, KNIPPING u. LAUE, *Ann. d. Phys.* **41** (1913), 971. — M. v. LAUE u. J. STEPH. VAN DER LINGEN, *Physik. Zeitschr.* **15** (1914), 75. — M. v. LAUE u. F. TANK, *Verh. d. Deutschen phys. Ges.* 1914; *Ann. d. Phys.* **41** (1913), 1003. — M. v. LAUE, *Ann. d. Phys.* **4** (1913), 1561; „Universität Zürich“, Festgabe zur Einweihung der Neubauten 1914, Abt. VII, S. 203.

² W. L. BRAGG, *Proc. Soc. Cambridge Phil. Soc.* **17** (1913), 43. — W. H. und W. L. BRAGG, *Proc. Royal Soc.* **1913**, S. 88 u. 428 usw. — *Z. anorg. Chem.* **90** [1914], 153, 169, 182, 185, 219, 235, 246, 270, 277.

bzw. gelösten Zustand und den Kristallen chemischer Verbindungen auffassen.

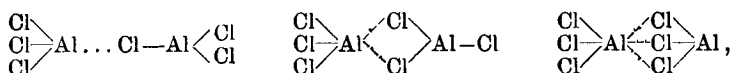
Als Beispiel unserer theoretischen Untersuchung wählen wir das Kochsalz. W. L. und W. H. BRAGG haben gezeigt, daß der Kochsalzkristall derart aufgebaut ist, daß in Würfecken abwechselnd ein Na-Atom und ein Cl-Atom sitzen. Baut man sich nun mit Hilfe unserer gewöhnlichen stereochemischen Atommodelle einen Teil eines Kochsalzkristalles auf, so erhält man das überraschende Ergebnis, daß die BRAGG'sche Auffassung die Tatsache in sich schließt, daß im Kochsalzkristall jedes einzelne Na-Atom räumlich symmetrisch von sechs Cl-Atomen und jedes Cl-Atom räumlich symmetrisch von sechs Na-Atomen umgeben ist, daß wir also symmetrisch-oktaedrische Gruppierung der Na- und Cl-Atome umeinander haben.

Um uns diesen Aufbau des Kochsalzkristalles chemisch verständlich zu machen, gehen wir von der modernen Theorie der Doppelsalze aus. Nach dieser Theorie treten zwei Metallhalogenide derart zusammen, daß sich die Halogenatome des einen Halogenids mit ihren Nebervalenzen an das Metallatom des zweiten Halogenids binden, wobei das negativere Metallatom als Zentralatom wirkt. Folgende Beispiele mögen dies erläutern:



Zu den Doppelsalzen gehören aber besonders auch die polymeren Metallhalogenide. Bekanntlich sind Aluminiumchlorid, Eisenchlorid und noch zahlreiche sonstige Halogenide im dampfförmigen Zustand bei nicht zu geringer Dichte und hoher Temperatur in der Hauptsache bimolekular, entsprechend den Formeln Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 usw. In diesen polymolekularen Systemen haben wir nicht etwa, entsprechend den älteren Ansichten, Metallbindungen anzunehmen, vielmehr liegen hier Molekülverbindungen spezieller Art vor, bei denen die Komponenten chemisch identisch sind.

Für solche polymeren Metallhalogenide kommen nach der Koordinationslehre Formeln folgender Art in Betracht:

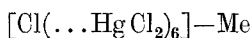


zwischen denen bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse noch keine sichere Entscheidung getroffen werden kann.

Jedenfalls aber sehen wir, daß die Moleküle so zu einem polymolekularen System zusammentreten, daß die Halogenatome die Verknüpfung der Moleküle besorgen. Es bilden sich so Metallatome als Zentralpunkte aus, um die Halogenatome gruppiert sind.

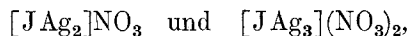
Weiterhin erkennen wir aus den angeführten Formeln, daß auch Halogenatome mit mehr als einem Metallatom verbunden sein können, so daß es den Anschein hat, daß auch Halogenatome als Zentren (um die Metallatome gruppiert sind) wirken können. Daß diese Ansicht berechtigt ist, geht aus folgenden Tatsachen hervor:

Es existieren zahlreiche Quecksilberhalogeniddoppelsalze des Typus MeCl , 6HgCl_2 ; diesen wird die Formel

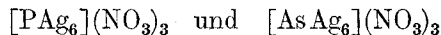


zuerteilt, indem angenommen wird, daß das Cl-Atom des Metallhalogenids MeCl koordinativ mit sechs Quecksilberatomen verbunden ist.

Von besonderem Interesse aber für uns sind die Jod-Silber-Verbindungen



deren theoretische Bedeutung noch durch die Existenz der Verbindungen



unterstützt wird, in denen als Zentralatome die Metalloide Phosphor und Arsen vorhanden sind.

Indem wir so sehen, daß bei doppelsalzartigen Gebilden sowohl Metallatome wie auch Halogenatome als Zentren wirken können, wird uns der Aufbau eines Kochsalzkristalles ohne weiteres verständlich.

Wir haben in einem Kochsalzkristall nichts anderes vor uns als eine symmetrisch aufgebaute Molekülverbindung der Klasse der Doppelsalze, die sich eng an die polymolekularen Metallhalogenide anschließt. Im Kochsalzkristall ist jedes Na-Atom ein Zentrum für die Anlagerung von Cl-Atomen (nach Art der gewöhnlichen Doppelsalze) und jedes Cl-Atom ein Zentrum für die Bindung von Na-Atomen (nach Art der angeführten J-, P-, As-Verbindungen).¹

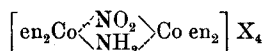
¹ Siehe hierzu auch die vor kurzem beschriebenen Alkalichloriddoppelsalze LiCl , CsCl und LiCl , 2CsCl ; E. KORRENG, *Z. anorg. Chem.* **91** (1915), 194.

Die Tatsache, daß nach BRAGG jedes Na-Atom räumlich symmetrisch von sechs Cl-Atomen, jedes Cl-Atom räumlich symmetrisch von sechs Na-Atomen umgeben ist, steht vollständig im Einklang mit den räumlichen Vorstellungen der Koordinationslehre. Im Kochsalzkristall haben sowohl die Na- wie die Cl-Atome die Koordinationszahl 6.

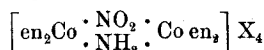
Gemäß diesen Überlegungen sind im Kochsalzkristall die Na- und Cl-Atome außer durch Hauptvalenzen noch durch Nebenvalenzen miteinander verknüpft, und zwar derart, daß von jedem Atom insgesamt sechs Valenzen ausgehen, von denen — entsprechend der Wertigkeit des Natriums und Chlors — je eine eine Hauptvalenz ist.

Es könnte zunächst scheinen, daß diese Art der Valenzverteilung eine gewisse Unsymmetrie des Kristallaufbaues hervorruft. Das ist aber nicht der Fall. WERNER¹ und DUBSKY² haben vor kurzem an einigen schönen Beispielen gezeigt, daß bei symmetrisch gebauten Molekülverbindungen der Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen verschwindet, indem offenbar ein Affinitätsausgleich zwischen den einzelnen Valenzen stattfindet.

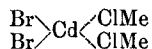
So sind nach WERNER in den Kobaltiaken



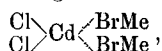
die beiden Kobaltatome in Wirklichkeit vollständig gleich gekettet, so daß diese Verbindungen besser



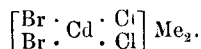
geschrieben werden; ferner sind nach DUBSKY die Doppelsalze



identisch mit den Verbindungen



eine Tatsache, die man folgendermaßen zum Ausdruck bringen kann:



Ein solcher Affinitätsausgleich zwischen Haupt- und Nebenvalenzen ist nach alledem auch beim Kochsalzkristall anzunehmen. Die „Doppelsalztheorie“ vermag also die volle Symmetrie des Aufbaus der Kochsalzkristalle vollständig zu erklären.

¹ Ber. 46 (1913), 3674.

² Journ. prakt. Chem. [2] 90 (1914), 61.

Ich glaube, daß es prinzipiell immer möglich ist, auf Grund derartigen koordinations-theoretischer Betrachtungen den Kristallaufbau von Verbindungen chemisch verständlich zu machen und zu zeigen, daß sich die betreffenden Kristalle ganz bestimmten Klassen von Molekülverbindungen anschließen bzw. unterordnen. Indem man so die gewöhnlichen Molekülverbindungen als Vorstufen der Kristallbildung betrachtet, gewinnt die Chemie der Verbindungen höherer Ordnung eine noch größere Bedeutung als man bisher vermutet hat.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß der Aufbau der Zinksulfidkristalle vom chemischen Standpunkt aus ebenfalls leicht verständlich ist. Nach BRAGG sind in den Zinksulfidkristallen die Zinkatome räumlich symmetrisch von vier Schwefelatomen und die Schwefelatome räumlich symmetrisch von vier Zinkatomen umgeben. Die Zinksulfidkristalle schließen sich demgemäß eng an die Doppelsulfide an.

In einer weiteren Abhandlung möchte ich auf Grund einer Reihe von Experimenten noch zeigen, daß sich die von mir vertretene Auffassung zur Aufklärung mancher Erscheinungen auf dem Grenzgebiete zwischen chemischer Isomerie und Polymorphie eignet.

¹ Die hier entwickelte Theorie läßt voraussehen, daß enge Beziehungen zwischen den optisch aktiven Molekülverbindungen und den optisch aktiven Kristallen existieren müssen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juni 1915.
