

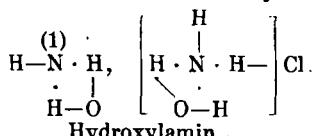
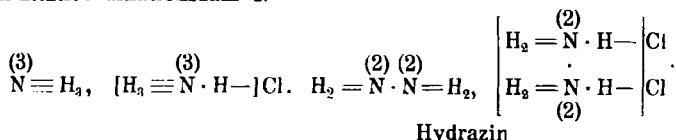
Die Koordinationslehre in der Chemie der Nichtmetalle.

Von ALFRED BENRATH.

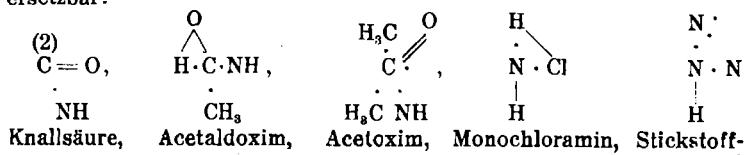
(Eingeg. 29.12. 1921.)

(Schluß von Seite 35.)

Stickstoff. (—)-Maximalwertigkeit 3, (+)-Maximalwertigkeit 5, Maximalkoordinationszahl 4.

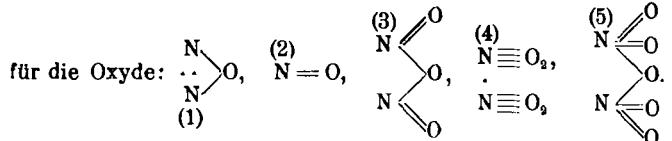
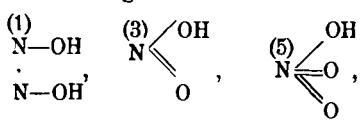


In dem Hydroxylamin ist das Wasser durch andere Verbindungen ersetzbar:



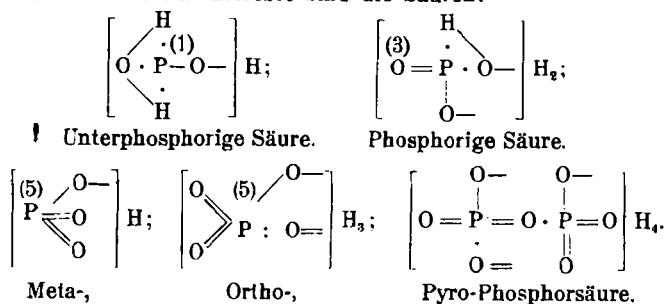
Nullwertigen Stickstoff enthalten die Diazoniumsalze $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \right] \text{Cl}$.

Für die Sauerstoffsäuren gelten die Formeln:



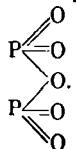
Die Koordinationszahl 4 wird also bei den Sauerstoffverbindungen nicht erreicht.

Phosphor. Wertigkeit und Koordinationszahl wie beim Stickstoff. Von besonderem Interesse sind die Säuren:

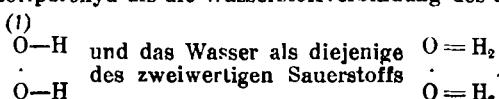


Die unterphosphorige Säure hat also einwertigen, die phosphorige dreiwertigen, die Phosphorsäure fünfwertigen Phosphor. In der Pyrophosphorsäure ist eine Molekel Metaphosphorsäure mit einer Molekel Orthophosphorsäure in Nebenbindung vereinigt, und zwar ist ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom der Angriffspunkt, weil die vier Stellen des Phosphoratoms schon besetzt sind.

Die beiden Phosphoratome sind also in der Pyrophosphorsäure anders miteinander verbunden als in dem Phosphorsäureanhydrid, in welchem sie durch Sauerstoff in Hauptbindung vereinigt werden:



Sauerstoff. (—)-Wertigkeit 2, Koordinationszahl 3. Bekannt sind das Wasserstoffperoxyd als die Wasserstoffverbindung des einwertigen



Daß die Koordinationszahl 3 nicht überschritten wird, erkennt man an den Oxoniumsalzen, bei denen die vorhandene vierte Komponente in die zweite Sphäre gedrängt wird.

Schwefel. (+)-Wertigkeit 6, (—)-Wertigkeit 2, Maximalkoordinationszahl 6, in den Sauerstoffsäuren meistens 4.

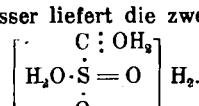
Die Formeln der Säuren leiten sich folgendermaßen ab. Da die

(2) Sulfoxylsäure $\text{S} = \text{O}$ nur einbasisch vorkommt, so ist man, ähnlich $\cdot \text{OH}_2$

wie bei den Säuren, die sich von den niederen Oxydationsstufen anderer Elemente ableiten, zu der Formulierung $\left[\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{S} = \text{O} \\ | \\ \text{O} - \end{array} \right] \text{H}$ be- rechnigt. Wird die vierte Koordinationsstelle des Schwefels durch Form-

$\text{C} : \text{OH}_2$
 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{S} = \text{O} \\ | \\ \text{O} - \end{array} \right] \text{Na}$

Die Einlagerung von Wasser liefert die zweibasische Säure



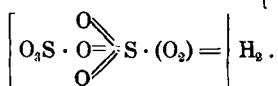
In der unterschwefligen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ¹⁾ ist das Anhydrid $\text{S} = \text{O}$ der Sulfoxylsäure mit einem Molekül der schwefligen Säure

$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{O} = \end{array} \right] \text{H}_2$ vereinigt: $\left[\begin{array}{c} \text{O} = \text{S} \cdot \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right] \text{S} \cdot \text{O} = \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{O} = \end{array} \right] \text{H}_2$. Die vierte Ko-

ordinationsstelle des Schwefels wird in den sauren Sulfiten leicht durch Aldehyde ersetzt: $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{C} : \text{OH}_2 \\ | \\ \text{O} = \end{array} \right] \text{HNa}$. Der Schwefelsäure

$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{O} = \end{array} \right] \text{H}_2$ entspricht die Sulfopersäure $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} = \text{S} \cdot (\text{O}_2) = \end{array} \right] \text{H}_2$,

der Pyroschwefelsäure $\left[\begin{array}{c} \text{O}_2\text{S} \cdot \text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array} \end{array} \right] \text{S} \cdot \text{O} = \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} = \end{array} \right] \text{H}_2$ die Überschwefelsäure



Die Schwefelsäure, die Chlorsulfonsäure $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{Cl} \end{array} \right] \text{H}$ und die

Aminosulfonsäure $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right] \text{H}$ sind analog zusammengesetzt.

Auch die Benzol- und die Alkylsulfonsäuren $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{H}$ und $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{H}$ kann man in diese Klasse von Einlagerungsverbin- dungen einordnen.

In der Pyroschwefelsäure ist die angeführte Bindung die einzige mögliche, denn das an die Schwefelsäure angelagerte Trioxid kann nicht an den Schwefel gebunden sein, weil dessen vier Stellen schon besetzt sind. Die Vereinigung der beiden SO_3 -Moleküle durch das

SO_3
 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{H}_2 \\ | \\ \text{O} = \text{S} \end{array} \right]$
 SO_3

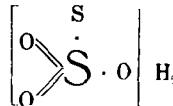
Wasser herbeizuführen, etwa im Sinne der Formel $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{H}_2 \\ | \\ \text{O} = \text{S} \end{array} \right]$, ist

deshalb untrüglich, weil die Koordinationszahl des Sauerstoffs nicht über 3 hinausgehen pflegt. Es bleibt also die Formel

$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{O} = \text{S} \cdot \text{O} = \text{H}_2 \end{array} \right]$ übrig. Die Bindungsverhältnisse in der

Pyroschwefelsäure entsprechen also vollkommen denjenigen in der Pyrophosphorsäure.

Die Salze der Thioschwefelsäure



¹⁾ Vgl. K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorg. Chemie, 3. Aufl., S. 167.

