

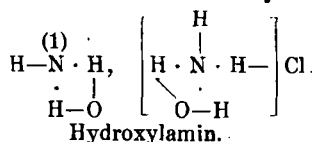
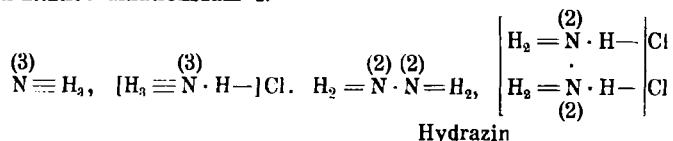
# Die Koordinationslehre in der Chemie der Nichtmetalle.

Von ALFRED BENRATH.

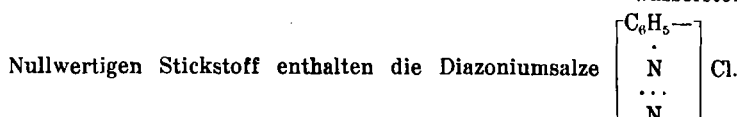
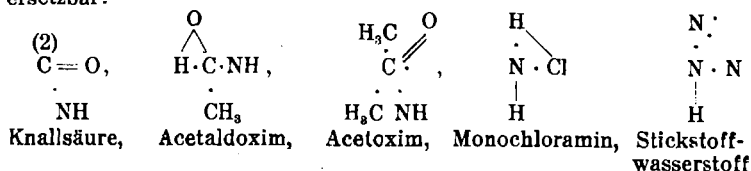
(Eingeg. 29.12. 1921.)

(Schluß von Seite 35.)

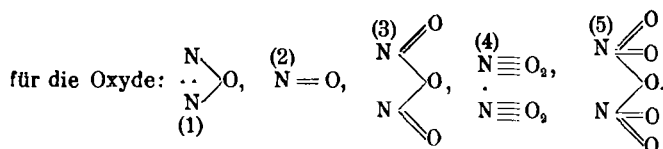
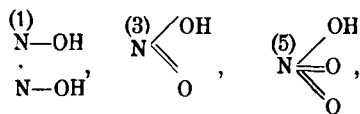
Stickstoff. (—)-Maximalwertigkeit 3, (+)-Maximalwertigkeit 5, Maximalkoordinationszahl 4.



In dem Hydroxylamin ist das Wasser durch andere Verbindungen ersetzbar:



Für die Sauerstoffsäuren gelten die Formeln:



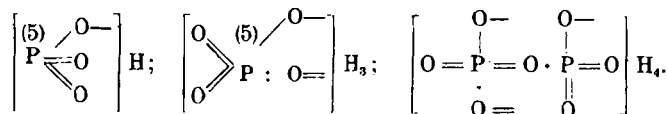
Die Koordinationszahl 4 wird also bei den Sauerstoffverbindungen nicht erreicht.

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



! Unterphosphorige Säure.

Phosphorige Säure.



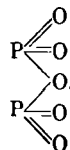
Meta-,

Ortho-,

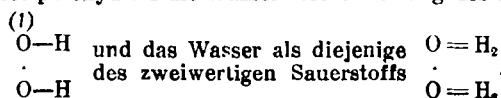
Pyro-Phosphorsäure.

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

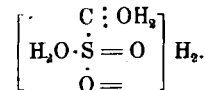
Sulfoxylsäure  $\begin{array}{c} (2) \\ \text{S} = \text{O} \\ | \\ \text{OH}_2 \end{array}$  nur einbasisch vorkommt, so ist man, ähnlich

wie bei den Säuren, die sich von den niederen Oxydationsstufen anderer Elemente ableiten, zu der Formulierung  $\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{S} = \text{O} \\ | \\ \text{O} - \end{array} \text{H}$  be-

rechtigt. Wird die vierte Koordinationsstelle des Schwefels durch Form-

aldehyd besetzt, so entsteht das Formaldehydsulfoxyat  $\begin{array}{c} \text{C} : \text{OH}_2 \\ | \\ \text{H} \cdot \text{S} = \text{O} \\ | \\ \text{O} - \end{array} \text{Na}.$

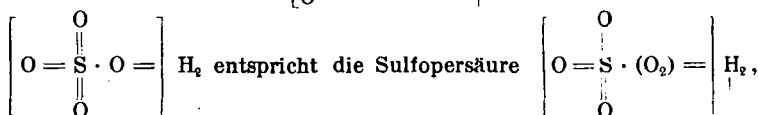
Die Einlagerung von Wasser liefert die zweibasische Säure



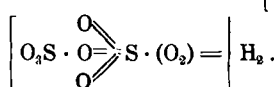
In der unterschwefligen Säure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ist das Anhydrid  $\text{S} = \text{O}$  der Sulfoxylsäure mit einem Molekül der schwefligen Säure

$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{S} \cdot \text{O} = \end{array} \text{H}_2$  vereinigt:  $\begin{array}{c} \text{O} = \text{S} \cdot \text{O} \\ // \quad // \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{S} \cdot \text{O} = \text{H}_2.$  Die vierte Koor-

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



der Pyroschwefelsäure  $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{O}_3\text{S} \cdot \text{O} = \end{array} \text{S} \cdot \text{O} = \text{H}_2$  die Überschwefelsäure



Die Schwefelsäure, die Chlorsulfonsäure  $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{Cl} \end{array} \text{H}$  und die

Aminosulfonsäure  $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{NH}_2 - \end{array} \text{H}$  sind analog zusammengesetzt.

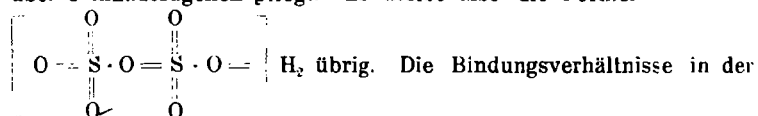
Auch die Benzol- und die Alkylsulfonsäuren  $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \end{array} \text{H}$  und

$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{O} = \text{S} \cdot \text{CH}_3 - \end{array} \text{H}$  kann man in diese Klasse von Einlagerungsverbin-

dungen einordnen. In der Pyroschwefelsäure ist die angeführte Bindung die einzig mögliche, denn das an die Schwefelsäure angelagerte Trioxyd kann nicht an den Schwefel gebunden sein, weil dessen vier Stellen schon besetzt sind. Die Vereinigung der beiden  $\text{SO}_3$ -Molekeln durch das

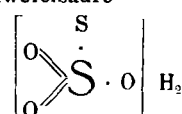
Wasser herbeizuführen, etwa im Sinne der Formel  $\begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ | \\ \text{O} = \\ | \\ \text{SO}_3 \end{array} \text{H}_2,$  ist

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



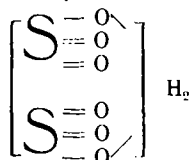
Pyroschwefelsäure entsprechen also vollkommen denjenigen in der Pyrophosphorsäure.

Die Salze der Thioschwefelsäure

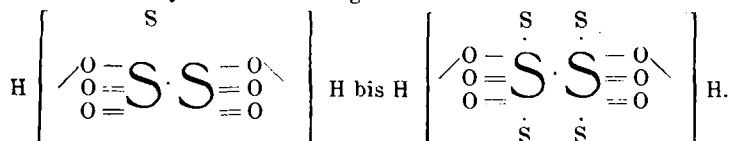


<sup>1)</sup> Vgl. K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorg. Chemie, 3. Aufl., S. 167.

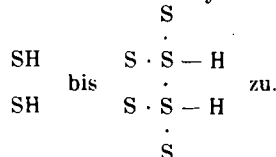
leiten sich von denjenigen der schwefligen Säure ab, aus denen sie leicht durch Anlagerung von Schwefel entstehen. Die Bildungsweise der Dithionsäure läßt auf die symmetrische Form



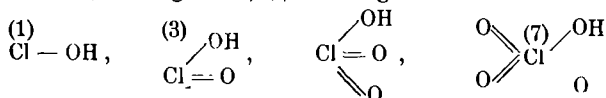
schließen, so daß man fünfwertigen Schwefel annehmen müßte. Bei den höheren Polythionsäuren steigt die Koordinationszahl bis auf 6 an:



Ähnliche Formeln kommen den Polysulfiden



Chlor (—)-Wertigkeit 1, (+)-Wertigkeit 7, Koordinationszahl 4.

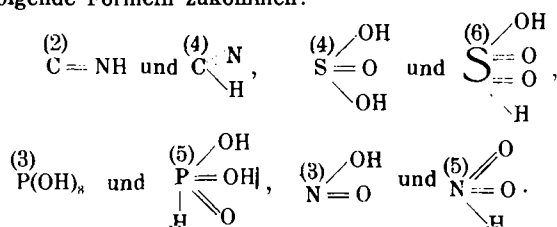


Die Koordinationszahl des Jods steigt bis zur Zahl 6 an.

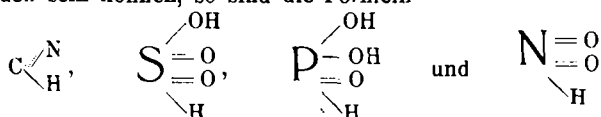
#### Das Tautomerieproblem.

Wenn man die oben dargelegten Grundsätze und die sich aus ihnen ergebenden Formeln anwendet, gelingt es, Klarheit in das Tautomerieproblem zu bringen, was mittels der Strukturformeln bisher nicht möglich war<sup>2)</sup>.

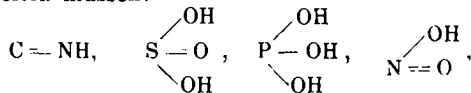
Als tautomer bezeichnet man die Säuren, denen nach der Strukturtheorie folgende Formeln zukommen:



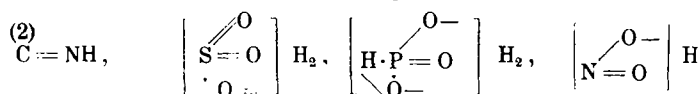
Wendet man den Grundsatz an, daß nicht gleichzeitig positive und negative Bestandteile in Hauptbindung mit einem Zentralatom verbunden sein können, so sind die Formeln



unmöglich, so daß für die freien Säuren als einzige Formeln die übrigbleibenden gelten müssen:



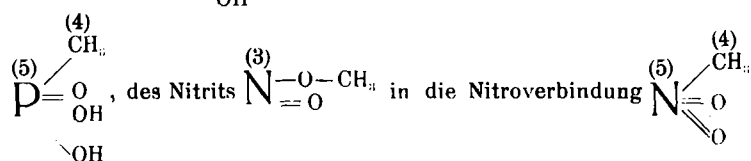
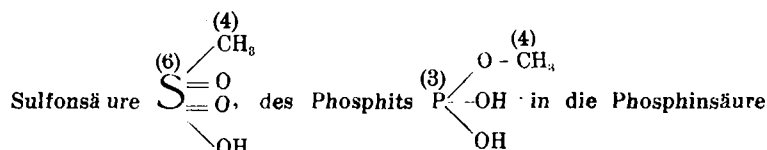
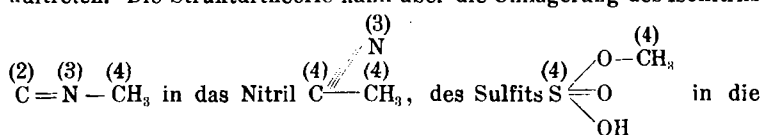
denen nach der Koordinationslehre die Form



gegeben werden muß.

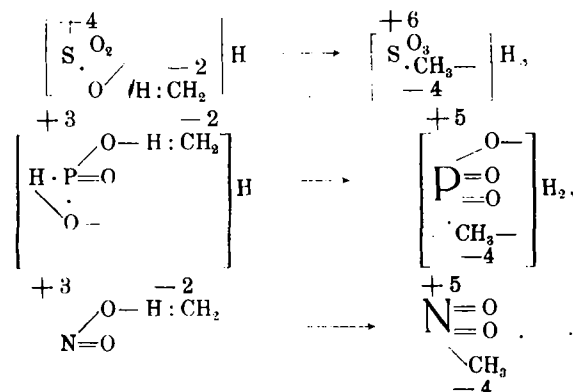
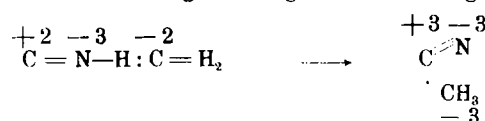
Weil demnach die Theorie keine tautomeren Formen zuläßt und diese auch experimentell nicht gefunden worden sind, so ist man zu der Behauptung berechtigt, daß sie nicht bestehen. Cyanwasserstoff, schweflige, phosphorige und salpetrige Säure kommen nur in einer einzigen Form vor, nämlich derjenigen, in welcher das Zentralatom die niedere Wertigkeit aufweist.

Anders verhalten sich die Ester, die in zwei isomeren Formen auftreten. Die Strukturtheorie kann aber die Umlagerung des Isonitrils



nicht erklären, weil dabei ohne ersichtliche Oxydations-Reduktionswirkung die Wertigkeit des Zentralatoms wechselt, während bei den übrigen desmotropen Umlagerungen die Valenzsumme erhalten bleibt.

Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man die Koordinationsformeln und damit die richtigen Wertigkeitsbezeichnungen verwendet:



Die Ursache für die Umlagerung ist also die niedrige Wertigkeit des Zentralatoms, das oxydiert wird und dabei den (—2)-wertigen Kohlenstoff der C=H<sub>2</sub>-Gruppe entsprechend reduziert. Diese Umlagerung ist also eine echte Desmotropie. Eine Tautomerie der freien Säuren besteht also nicht, sondern nur die Ester sind einer desmotropen Umlagerung fähig.

Aus dieser kurzen Darlegung geht hervor, welche Fülle von Anregung die Chemie der Nichtmetalle ebenso wie diejenige der Metalle aus der Koordinationslehre ziehen kann. Die Erfassung des Koordinationsbegriffs hat die elektrochemische Theorie von Berzelius zu neuem Leben erweckt. Der starre Dualismus, der dieser Theorie zum Verhängnis wurde, ist gefallen, der Paarungsbegriff, den Berzelius in der Abwehr von Dumas Angriffen erdachte, hat eine ungeahnte Erweiterung erfahren. So hat Werner die Geistesarbeit von Berzelius fortgesetzt und gezeigt, welch unverwüsthche Lebenskraft den genialen Ideen des größten aller Chemiker innewohnt.

[A. 13.]

## Die Beschaffenheit des Magdeburger Leitungswassers zur Zeit des niedrigen Wasserstandes der Wintermonate 1921.

Von Dr. OTTO WENDEL.

(Chemisches Laboratorium Magdeburg, Dr. Hugo Schulz.)

(Eingeg. 5./1. 1922.)

Der Zustand des Magdeburger Leitungswassers ist zurzeit tröstlos. Geruch wie Geschmack sind direkt faulig zu nennen; die davon bereiteten Getränke, wie Kaffee und besonders Tee, schmecken widerlich, und die allgemeinen Klagen der Bürgerschaft sind voll berechtigt.

Der Grund dieser Erscheinungen ist hauptsächlich im Gehalt an organischen Substanzen zu suchen. Die anorganischen Bestandteile, die als Verunreinigung des Flusses aus den Abwässern der Kaliindustrie, der Mansfelder Kupfer-Schiefer bauenden Gewerkschaft, aus den Sodafabriken u. dgl. hineinkommen, sind bei dem niedrigen Wasserstand der Elbe ebenfalls nicht ohne Bedeutung, — doch sie sind selbst jetzt noch nicht als lästig zu bezeichnen. In den letzten Monaten, seitdem der Stand am Magdeburger Pegel sich meist unter 0 und nur wenig darüber hält, nämlich ab 31. Juli bis 31. Oktober und ab 1. bis 12. Dezember, berechnet sich aus dem Durchschnitt unserer Untersuchungen der Gehalt an Chlor (vorhanden als Chlorsalze) auf 311 mg im Liter, und die Härte auf 16,4 deutsche Härtegrade. Der Novemberwasserstand war etwas höher; er betrug im Durchschnitt +0,33 m, und dementsprechend der Gehalt an Chlor nur 245 mg im Liter, und die Härte nur 13,5 deutsche Härtegrade im Durchschnitt.

<sup>2)</sup> Vgl. Wislicenus, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 257 [1921].