

Über das Auftreten der Einwertigkeit im System der Elemente¹⁾.

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. HANS SCHMID,
Anorganisches Institut der Techn. Hochschule München.

(Eingeg. 7. August 1933.)

Die Eigenschaften der chemischen Elemente unterteilt man auf Grund des Baues der Atome zweckmäßig in solche, welche durch die Natur des Kerns hervorgerufen werden, und solche, welche auf den Elektronenmantel zurückzuführen sind. Die Kerneigenschaften ändern sich bekanntlich mit steigendem Atomgewicht aperiodisch. Die Veränderungen des Elektronenmantels stellen eine periodische Funktion der Atomgewichte bzw. der Ordnungszahlen vor.

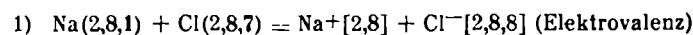
Ihren sinnfälligen Ausdruck findet diese Periodizität im System der Elemente, und zwar beispielsweise in dem regelmäßigen An- und Abschwellen der Schmelz- und Siedepunkte, der Atomvolumina, Atomkompressibilitäten und in erster Annäherung auch der Wertigkeit der Elemente.

Nach neueren Anschauungen ist die Wertigkeit eines Atoms durch die Zahl seiner Valenzelektronen festgelegt und ist bei elektropositiven Atomen gleich der Zahl jener Valenzelektronen, bei elektronegativen gleich der Anzahl der Elektronen, die zu den Valenzelektronen hinzutreten muß, um die stabilste Konfiguration, wie sie in den Edelgasen vorliegt, die Achterschale, zu erreichen.

Die Wertigkeit ist also der Ausdruck der Tendenz des Elektronengebäudes, einen möglichst stabilen Zustand anzunehmen.

Die Vereinigung zweier Atome, etwa Natrium und Chlor, zur einwertigen Verbindung NaCl, dem Kochsalz, hat man sich dann folgendermaßen vorzustellen.

Natrium hat ein äußeres Valenzelektron, Chlor dienten sieben; nähern sich beide Atome einander, so wird das labile Gleichgewichtssystem ihres Elektronengebäudes zerstört, das Natrium gibt sein äußeres Elektron an die sieben äußeren Elektronen des Chlors ab, wodurch beide acht äußere Elektronen, also Edelgaskonfiguration, annehmen. Man kann das etwa wie folgt veranschaulichen:

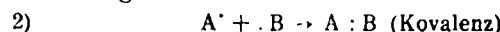


Es entstehen zwei entgegengesetzt geladene einwertige Ionen, das positive Natriumion mit Neonkonfiguration und das negative Chlorion mit Argonkonfiguration. Der Zusammenhalt beider Ionen wird nach Kossel²⁾ durch ungerichtete rein elektrostatische Kräfte bewirkt, und man bezeichnet die auf diese Weise entstandenen Verbindungen als polare oder elektrovalente Verbindungen.

Hierzu im Gegensatz stehen die unpolaren oder kovalenten Verbindungen, wie sie etwa in den Gasinolekülen oder der großen Zahl organischer Kohlenstoffverbindungen vorliegen.

Das Wesen der unpolaren Bindung haben namentlich Lewis³⁾ und Langmuir eingehender erforscht. Es besteht darin, daß die zum Molekülverband zusammen-

tretenden Atome keine entgegengesetzt elektrischen Vorzeichen tragen; der angestrebte edelgasähnliche Zustand des Elektronengebäudes kommt vielmehr dadurch zustande, daß gewisse Elektronen beiden Atomen gemeinsam werden. Diese Verteilung zweier Elektronen auf eine gemeinsame Bahn kann bildlich für die Vereinigung zweier einwertiger Atome A und B durch die Beziehung:



ausgedrückt werden.

Viele anorganische Verbindungen fügen sich infolge ihres polaren Verhaltens zwangsläufig in das unter 1) erörterte Valenzschema ein. Ihre maximale Elektrovalenz ist von der Stellung der Verbindungspartner im periodischen System abhängig. Diese Funktion kommt bekanntlich in den zwei kleinen Perioden durch eine regelmäßige Zu- und Abnahme der Alkyl- und Wasserstoffvalenz und eine stetige Steigerung der Valenzzahlen für Fluor und Sauerstoff zum Ausdruck. Diese schematische Einteilung der Elemente auf Grund ihrer Wertigkeit kann, wie gesagt, nur zur allerersten Orientierung dienen. Viele Elemente vermögen, wie die Erfahrung gezeigt hat, niedere Oxydationsstufen zu bilden, und es ist wahrscheinlich, daß, wie Pfeiffer in der Neuauflage von Werners „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie“ mitteilt, jedes Element gegenüber einem bestimmten anderen neben seiner Maximalvalenz alle niedrigeren Zahlenwerte zeigen kann.

Dieser Satz läßt sich, wie wir heute wissen, auch auf eine Reihe anorganischer Verbindungen anwenden, welche den normalen Valenzregeln nicht mehr folgen. Es sind das die unter dem Begriff Koordinationsverbindungen zusammengefaßten Additions- und Komplexverbindungen. Hier lassen sich keine Beziehungen mehr feststellen zwischen dem numerischen Wert der Valenz des Zentralatoms, etwa dem Eisen im Kaliumferrocyanid, und seiner Stellung im periodischen System. Im Gegenteil, einige Zahlen, besonders 3, 4, 6 oder 8, die sogenannten Koordinationszahlen, werden unabhängig von dieser Stellung bevorzugt. Weiter scheint es bei dieser Art Valenz viel weniger auf die bloße Anzahl von gebundenen Atomen oder Atomgruppen anzukommen. So können z. B. einwertige Radikale, wie der Cyanrest oder Chlor, durch ganze Moleküle, wie Ammoniak, Stickoxyd oder Kohlenoxyd, ersetzt werden, wodurch sogenannte gemischte Verbindungen entstehen.

Um auch diesen Tatsachen gerecht zu werden, führt Sidgwick⁴⁾ den Begriff der koordinativen Kovalenz ein.

Bei der normalen Kovalenz teilt, wie wir gesehen haben, jedes der beiden beteiligten Atome den Besitz eines seiner Valenzelektronen mit dem anderen. Es ist aber durchaus denkbar, daß beide Elektronen von demselben Atom stammen. Gibt man diese Möglichkeit zu,

1) Vorgetragen anlässlich der Habilitation.

2) Kossel, Ann. Physik 49, 229 [1916].

3) G. N. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 762 [1916].

4) N. V. Sidgwick, Die Rolle des Elektrons in der chemischen Bindung, Oxford 1928. Vgl. Sidgwick, Ztschr. Elektrochem. 34, 445 [1928].

so läßt sich der Mechanismus der koordinativen Bindung erklären.

3) $A : + B = A : B$ (koordinative Kovalenz)

Die Bindung ist im wesentlichen kovalent, da ihr zwei gemeinsame Elektronen entsprechen; sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen kovalenten Bindung dadurch, daß beide Elektronen vom gleichen Atom stammen. Da beide Atome vorher elektrisch neutral waren, muß ein Dipolmoment entstehen.

Bei den einwertigen Verbindungen der Elemente können nun alle drei der eben erläuterten Bindungsarten auftreten. Man kennt:

1. einwertige Stufen mit ausgesprochen polarem Charakter und elektrovalenter Bindungsart, z. B. einwertige Oxyde und Halogenide, und
2. einwertige Stufen mit allen Übergängen zwischen polarem und unpolarem Charakter und dementsprechend auch Übergängen zwischen elektrovalenter, kovalenter neben koordiniert kovalenter Bindungsart, z. B. komplexe Cyanide und einwertige Stickoxyd- und Kohlenoxydverbindungen.

Viele ältere Arbeiten beschäftigten sich mit der Herstellung von Oxyden, in denen das Metallation in einwertiger Form vorliegen soll. A. Guntz⁵) hat den bekannten Oxyden der 1. Haupt- und Nebengruppe des Systems Erdalkalisuboxyde an die Seite gestellt. Es sind das rotbraun gefärbte, sehr reaktionsfähige Substanzen der allgemeinen Form Me_2O , welche bei Einwirkung von überschüssigem Erdalkalimetall auf normales Erdalkalioxyd bei etwa 1000° in Argonatmosphäre erhalten werden können. Sie zersetzen Wasser bereits in der Kälte stürmisch.

Alle übrigen Metallsuboxyde dieser Art, wie die von Zn, Cd, Tl, Rb, Bi, Co und Ni, welche hauptsächlich Denham und Tanatar⁶) erhalten haben wollen, und auch das Au_2O sind auf Grund neuerdings ausgeführter röntgenographischer Untersuchungen als Gemische von höherem Metalloxyd mit Metall anzusprechen.

Eingehender untersucht sind die Halogenide der Metallkationen, denn es war anzunehmen, daß gerade sie als Bildner der niedrigsten Wertigkeitsstufen in Frage kämen.

Ich will mich hier nicht mit den Monohalogeneiden der 1. Gruppe des Systems, etwa Kochsalz ($NaCl$) oder Cuprochlorid ($CuCl$), beschäftigen, obwohl gerade die atomphysikalische Untersuchung dieser Salze hervorragend dazu beigetragen hat, unsere Anschauungen über die Theorie der chemischen Bindung einerseits, über die Beziehungen zwischen Kristallbau und Koordinationstheorie andererseits wesentlich zu erweitern und auf teilweise vollkommen neue Grundlagen zu stellen. Streifen möchte ich jedoch die Beziehung zwischen dem Aufbau der Kristalle und der Struktur der Molekülverbindungen. Diese Beziehung war die Voraussetzung für den Versuch Viktor Goldschmitts, die Kristalle statt nach rein raumgeometrischen nach koordinations theoretischen Gesichtspunkten zu ordnen. Für Kristalle der chemischen Formel AB , in denen die Gitterpunkte mit den Ionen bzw. Atomen oder Radikalen A und B besetzt sind, ist die Koordinationszahl für A und B die gleiche. In einer großen Schar von Kristallarten, z. B. dem $NaCl$, haben

⁵) A. Guntz u. F. Benoit, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 719 [1924]. A. Guntz, Ann. chim. phys. [8] 10, 447 [1907]; Chim. et Ind., Sondernummer 1929, 460 C [460].

⁶) Tanatar, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 27, 432 [1901]. Denham, Journ. chem. Soc. London 115, 556 [1919].

A und B die Koordinationszahl 6, wenn oktaedrische, in anderer Zahl von Verbindungen, z. B. dem $CuCl$ oder $CuBr$, die Koordinationszahl 4, wenn tetraedrische Gruppierung von A um B und von B um A vorliegt.

In der 2. Hauptgruppe des periodischen Systems kennen wir die Monohalogeneide der Erdalkalikalien. Schon Haber⁷) erhielt bei der Schmelzelektrolyse von Bariumchlorid im Stickstoffstrom das rotbraune, wenn auch noch verunreinigte $BaCl$. Guntz und Benoit⁸) synthetisierten die sehr reaktionsfähigen einwertigen Halogenide von Ca, Sr und Ba aus Bariumchlorid und Ba-metall bei etwa 1000° in Argonatmosphäre. Die rotbraun gefärbten Substanzen zersetzen Wasser und verdünnte Säuren heftig.

Mencke⁹) hat ihre Existenz auf Grund spektroskopischer Untersuchungen sichergestellt. Träger der im Spektrum beobachteten Banden ist die neutrale Erdalkali(I)halogenidmolekeln, deren Elektronenconfiguration Alkalimetallcharakter besitzt. Die Analogie geht sogar so weit, daß charakteristische Doublets, wie sie bei den Alkalien festgestellt wurden, auch hier auftreten.

Die Stabilität der Verbindungen nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. Dies geht unter anderem auch aus den theoretischen Untersuchungen von Herzfeld und Grimm¹⁰) hervor. Die genannten Autoren haben unter gewissen Voraussetzungen die Bildungswärmen einiger „virtueller“ Verbindungen, die nach der klassischen Valenzlehre nicht möglich sind, berechnet und mit der Gitterenergie von bekannten polaren Verbindungen verglichen. Die in diesem Zusammenhang interessierenden Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bildungswärmen einiger Chloride in Kcal.

$MgCl$. . . 18	$MgCl_2$. . . 151,0
$CaCl$. . . 52	$CaCl_2$. . . 190,4
$SrCl$. . . 57	$SrCl_2$. . . 195,7

Während sich über das Monochlorid des Magnesiums, wegen der Unsicherheiten in den Berechnungen im Intervall -15 und +15 Kcal, keine Aussagen machen lassen, erweisen sich die Halogenide des einwertigen Ca und Sr zwar von geringer, aber merklicher Stabilität. Die Berechnungen lassen es nach Grimm weiter als prüfenswert erscheinen, nach den noch fehlenden Verbindungen der Nebengruppe ZnX und CdX (wobei $X = Cl, Br, I$) zu fahnden.

Die experimentellen Anzeichen für die Existenz eines Cadmium(I)chlorides sind bis heute noch sehr unsicher¹¹). Dagegen hat Denham¹²) ein Cadmium(I)sulfat wahrscheinlich gemacht. Vom Zink sind bisher nur gemischte Chloride, z. B. $Zn(I)Cl \cdot 2ZnCl_2$ bekannt geworden.

Eine in bezug auf systematische Fragen sehr bemerkenswerte Gruppe kennen wir in den ungesättigten Halogeniden von Ga, In und Tl. Das Indium(I)chlorid, dessen chemisches und physikalisches Verhalten neuerdings eingehend von Klemm¹³) untersucht wurde, ent-

⁷) F. Haber u. S. Tolloszko, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 41, 424, 430 [1904]; Ann. Physik [4] 26, 929 [1908].

⁸) A. Guntz u. F. Benoit, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 725 [1924].

⁹) Mencke, Naturwiss. 13, 755 [1925].

¹⁰) Grimm, Naturwiss. 1929, 535, 557. Grimm u. Herzfeld, Ztschr. Physik 19, 141 [1923]; Ztschr. angew. Chem. 37, 249 [1924].

¹¹) Morse u. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. 12, 488 [1890]. Canzoneri, Gazz. chim. Ital. 27, II, 486 [1897]. Aten, Neuere Unters., Ztschr. physikal. Chem. 73, 592 [1910].

¹²) Denham, Journ. chem. Soc. London 93, 837 [1908].

¹³) Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 252 [1926].

steht nach *Nilson* und *Petterson*¹⁴⁾ beim Behandeln höherer Chloride des Indiums mit überschüssigem Metall als intensiv rot gefärbte Substanz, die sich im indifferenten Gasstrom abdestillieren läßt. Wie aus der folgenden, von *Klemm* angegebenen Übersicht über die Halogenide dieser Gruppe zu entnehmen ist,

	Monochlorid	Dichlorid	Trichlorid
Al	—	—	stabil
Ga	—	stabil, farblos	farblos
In	stabil, stark gefärbt	b. h. t., instabil, farblos	stabil, farblos
Tl	stabil, wenig gefärbt	nur Mischverb. bekannt, lebhaft gefärbt	instabil, farblos

nimmt auch hier die Beständigkeit der Monohalogenide mit steigender Ordnungszahl zu. Die ungesättigte Natur der Verbindungen und infolgedessen die stark deformierende Wirkung des Kations auf das Halogenanion äußerst sich insbesondere beim In(I)chlorid in einer starken Verschiebung der Lichtabsorption ins sichtbare Gebiet.

Die wichtigsten Metallhalogenide, und zwar die Chloride der noch nicht besprochenen Gruppen des periodischen Systems, habe ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Zur Erleichterung der Übersicht wurden sämtliche bisher bekannten Wertigkeitsstufen angeführt.

Gruppen-Nr.

Ti	TiCl ₄	TiCl ₃	TiCl ₂	—
Zr	ZrCl ₄	ZrCl ₃	ZrCl ₂	—
IV	Ge	GeCl ₄	—	GeCl ₂
Sn	SnCl ₄	—	SnCl ₂	—
Pb	PbCl ₄	—	PbCl ₂	—
V	VCl ₅	VCl ₄	VCl ₃	VCl ₂
V	Ta	TaCl ₅	TaCl ₄	TaCl ₃
	Bi		BiCl ₃	BiCl
Cr			CrCl ₃	CrCl ₂
VI	Mo	MoCl ₆	MoCl ₅	MoCl ₄
	W	WCl ₆	WCl ₅	WCl ₄
VII	Mn		MnCl ₄	MnCl ₃
	Re		ReCl ₄	ReCl ₃
Fe		FeCl ₃	FeCl ₂	—
Co			CoCl ₂	—
Ni			NiCl ₂	—
Ru		RuCl ₃	RuCl ₂	RuCl
VIII	Rh	RbCl ₃		
	Pd	PdCl ₃	PdCl ₂	PdCl ¹⁵⁾
	Os	OsCl ₄	OsCl ₃	OsCl ₂
	Ir	IrCl ₄	IrCl ₃	IrCl ¹⁶⁾
	Pt	PtCl ₄	PtCl ₃	PtCl ¹⁷⁾

Man erkennt, daß bis jetzt in der V. Gruppe nur beim Tantal und Wismut Andeutungen für das Auftreten der einwertigen Stufe vorhanden sind. *O. Ruff*¹⁸⁾ hat durch reduzierenden Abbau von Tantalpentachlorid mit Aluminiummetall und AlCl₃ als Katalysator bei entsprechenden Temperatur- und Druckbedingungen pyrophore Tantalchloride mit niedriger Wertigkeit als 2 erhalten.

W. Hertz und *Guttmann*¹⁹⁾ glauben, durch Aufnahme eines Schmelzdiagramms des Systems Bi—BiCl₃ im Tem-

¹⁴⁾ *L. F. Nilson* u. *O. Petterson*, Ztschr. physikal. Chem. 2, 663 [1888].

¹⁵⁾ *Kaue*, Philos. Trans. Roy. Soc. London 132, II, 275 (nicht einsehbar). *N. W. Fischer*, P. A. 71, 436.

¹⁶⁾ *Wöhler*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1585, 1593 [1913]. *E. Sonstadt*, Proc. Chem. Soc. 14, 179 [1898].

¹⁷⁾ Ebenda.

¹⁸⁾ *Ruff* u. *Thomas*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 1 [1925].

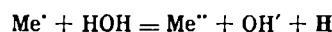
¹⁹⁾ *Hertz* u. *Guttmann*, ebenda 56, 423 [1908]; vgl. hierzu *Eggink*, Ztschr. physikal. Chem. 64, 494, 495 [1908].

peraturbereich von 370° die Existenz eines Bi(I)chlorides bzw. Bromides nachgewiesen zu haben.

Zu einer Wasserstoff entwickelnden niedrigen Wertigkeitsstufe des Rheniums gelangt *W. Manchot*²⁰⁾ bei der Einwirkung von konz. Natriumhypophosphit auf Rhenium(III)-lösungen.

Dieses Verhalten des Rheniums gleicht vollkommen den schon früher beim Ruthenium²¹⁾ gemachten Beobachtungen, wonach man bei der Einwirkung von Hypophosphit auf Rutheniumtrichlorid über die blaue zweiwertige Stufe zur einwertigen Stufe gelangen kann. Auch Lösungen, die Rhenium in dreiwertiger Form enthalten, können die Reduktion bewirken²²⁾.

Die Verbindungen rechts der markierten Linie besitzen ein unedleres Potential als Wasserstoff und zersetzen dementsprechend beim Kochen mit Laugen teilweise auch schon in der Kälte die Moleküle des Wassers, z. B. nach



Die bisher betrachteten Verbindungen erster Ordnung mit niedrigster Wertigkeit des Kations haben durchaus polaren Charakter. Ihre Stabilität nimmt in den einzelnen Gruppen des periodischen Systems bis zur 5. Gruppe, wie schon angedeutet, mit steigendem Atomgewicht zu, von der 5. Gruppe an jedoch deutlich ab, so daß bei den meisten Metallen die einwertige Stufe in Form ihrer Halogenide nicht mehr erreicht wird.

Wollte man auch bei diesen zu Verbindungen mit niedrigster Wertigkeit gelangen, mußte nach einem Mittel zur Stabilisierung dieser Stufen gesucht werden. Im Cyanion steht uns ein solches zur Verfügung. Bekanntlich entstehen durch Anlagerung von Kaliumcyanid an Metallcyanide komplexe Verbindungen, deren Wertigkeit durch die maximale Anzahl der in erster Sphäre koordinierten Ionen und die ionogenen Bestandteile der Außensphäre definiert ist. Diese Überlegungen haben sich bei den Elementen der 8. und unmittelbar angrenzenden Gruppen als äußerst fruchtbar erwiesen.

Durch Anlagerung von KCN an das sehr instabile Nickel(I)cyanid entsteht beispielsweise das stabilere, aber immer noch sehr reaktionsfähige Kaliumnickel(I) cyanid K₂NiCy₃, welches *Bellucci*²³⁾ als dunkelrote Lösung bei der Reduktion von K₂NiCy₄ mit Amalgam erhielt.

K ₃ MnCy ₆	K ₈ FeCy ₆	K ₃ CoCy ₆	K ₂ NiCy ₄	K ₂ CuCy ₄
K ₄ MnCy ₆	K ₄ FeCy ₆	K ₄ CoCy ₆	K ₂ NiCy ₃	K ₂ CuCy ₂

K ₄ RuCy ₆	K ₃ RhCy ₆	K ₂ PdCy ₄	K ₂ PtCy ₄	K ₂ AgCy ₄
—	—	K _x Pd ^I Cy _(x+1)	K _x Pt ^I Cy _(x+1)	K ₂ AgCy ₃

Die komplexen Cyanide der Metalle der 7., 8. und 1. Gruppe des periodischen Systems.

²⁰⁾ *W. Manchot* u. *J. Düsing*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 212, 21 [1933].

²¹⁾ *W. Manchot* u. *H. Schmid*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2672 [1931].

²²⁾ *W. Manchot* u. *J. Düsing*, I. c.

²³⁾ *Bellucci* u. *Correlli*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 86, 88 [1914].

W. Manchot und *Gall*²⁴⁾ konnten dieser einwertigen Verbindung des Nickels ein entsprechendes komplexes Cyanür des Mangans durch Reduktion von Manganocyanat mit Aluminiumgrieß als wohldefinierte weiße Substanz an die Seite stellen. Die beim Eisen auf die dreiwertige und zweiwertige Stufe beschränkte Reihe der komplexen Cyanide ist somit beim Mangan in der Richtung fallender Wertigkeit vollständig.

Das Cyanür des einwertigen Mangans ist sogar beständiger wie die Cyanide der beiden höheren Wertigkeitsstufen. Dies läßt sich atomtheoretisch auch verstehen, wenn man die Elektronenkonfigurationen der verschiedenen Valenzstufen auf Grund einer von *Sidgwick*²⁵⁾ angegebenen Valenzregel errechnet. Sie erreicht beim K_2MnCy_6 mit $25 + 5 + 6 = 36$ die stabile Kryptonkonfiguration. Beim Eisen resultiert dieser Typus mit $26 + 4 + 6$ schon bei der zweiwertigen Stufe.

Das auf das Eisen folgende Element Kobalt läßt sich indessen in Form seines komplexen Cyanürs nach *Grube*²⁶⁾ elektrolytisch zur einwertigen Stufe reduzieren.

Es existiert mithin eine nur vom Eisen unterbrochene, vollkommen Reihe einwertiger komplexer Cyanide, welche vom Mangan bis zum Kupfer reicht.

Nach neueren Untersuchungen von *W. Manchot*²⁷⁾, welche die komplexen Cyanide des einwertigen Palladiums und Platins betrafen, läßt sich diese Reihe nun in der Triade Ni-Pd-Pt vervollkommen. Besonders auffallend ist die Analogie der Erscheinungen bei den drei letztgenannten Elementen. Die Verbindungen dieser Metalle mit der Valenzzahl 1 entstehen sämtlich durch Reduktion ihrer komplexen Cyanide von der allgemeinen Form K_2MeCy_4 , also der Koordinationszahl 4, mit Natriumamalgam. Am leichtesten gelingt die Reduktion beim Nickel; sie läßt sich hier außer mit Amalgam²⁸⁾ auch elektrolytisch²⁹⁾, mit Hypophosphit und $Fe(II)$ -Salz³⁰⁾ in alkalischem Medium erzwingen. Bei ihrer Autoxydation bildet sich, wie auch sonst bei Wasserstoff entwickelnden niederen Wertigkeitsstufen, Wasserstoffsuperoxyd. Ihre Beständigkeit nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Dementsprechend gelingt es nur noch beim Palladium, durch vorsichtiges Fällen mit verdünnter Schwefelsäure ein dem orangefarbenen Nickel(I)-cyanid analoges Salz des einwertigen Palladiums herzustellen. Dieses disproportioniert sich aber unter stürmischer Wasserstoffentwicklung so rasch, daß bis jetzt eine analytische Festlegung des interessanten Körpers noch nicht gelang.

Eine weitere Klasse von Verbindungen mit niedrigster Wertigkeit kann schließlich, wie eingangs erwähnt, dadurch zustande kommen, daß sich am Aufbau eines Komplexes nicht nur Ionen, sondern auch Neutralteile, etwa CO oder NO, beteiligen. Diese gemischten Verbindungen stehen zwischen den rein elektrovalenten Salzen und den unpolaren oder kovalenten Carbonylen und Nitrosylen. Sie zeigen dementsprechend eine sehr geringe Beeinflussung der Elektronen durch die Atom-

²⁴⁾ *W. Manchot* u. *H. Gall*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 197 [1927]; 61, 1135 [1928].

²⁵⁾ *Sidgwick*, Electronic theory of valency (Oxford 1927); Journ. chem. Soc. London 123, 725 [1923].

²⁶⁾ *Grube*, Ztschr. Elektrochem. 32, 561 [1926].

²⁷⁾ *Manchot* u. *Schmid*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2782 [1930]. *Manchot* u. *Lehmann*, ebenda 63, 2775 [1930].

²⁸⁾ *Bellucci* u. *Correlli*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 86, 88 [1914].

²⁹⁾ *Grube*, l. c.

³⁰⁾ *W. Manchot* u. *H. Schmid*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2673 [1931]; 65, 107 [1932].

kerne, die zur Verbindungsbildung herangezogen werden, und entstehen durch die Bipolnatur der Komponenten, also eine bestimmte Feldwirkung der Bausteine.

Über die Gesetze, nach denen sich die Wertigkeit in diesen Komplex- und Additionsverbindungen regelt, sind wir auf Grund der *Wernerschen* Anschauungen nur so weit unterrichtet, als Koordinationszahlen und gegenseitige Vertretung von Neutralteilen Anhaltspunkte geben. In diesen gemischten Verbindungen höherer Ordnung kann die Anzahl der an Metall gebundenen negativen Ionen z. B. von 0 auf 1, 2, 3 usw. steigen, und es können dadurch, daß noch Neutralteile hinzutreten, Wertigkeitsstufen verhältnismäßig stabil werden, welche ohne diese Neutralteile sehr unbeständig wären.

Die typischen Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden von *W. Manchot* in den Verbindungen des einwertigen Fe, Co und Ni aufgefunden. Eine Zusammenstellung der bisher erhaltenen Verbindungen ist nachfolgend gegeben³¹⁾:

Typus
1. $Fe(NO)_2S-K$
2. $Fe_4(NO)_7S_3K$
3. $Fe(NO)_2S-C_2H_5$
4. $Fe(NO)_2S-C_6H_5$
5. $Fe(NO)_2S-SO_3K$
6. $Fe(NO)_2S-SO_3K \cdot K_2S_2O_3$
7. $Fe(NO)_2S-SO_3K \cdot K_2S_2O_3$
8. $Co(NO)_2S-C_2H_5$
9. $Co(NO)_2S-C_6H_5$
10. $Ni(NO)S-SO_3K \cdot K_2S_2O_3$
11. $Ni(NO)S-C_2H_5$
12. $Ni(NO)SC_6H_5$
13. $Ni(NO)S-C_6H_5 \cdot C_5H_6N$

Die Eisen- und Kobaltverbindungen gehören, wie ersichtlich, dem allgemeinen Typ $Me(NO)_2SR$, die Nickelverbindungen dem Typ $Me(NO)SR$ an.

Der Mechanismus der Reduktion zur einwertigen Stufe erfolgt zumeist über ein labiles Zwischenprodukt³²⁾ der Form $Me(NO)_2-(SR)_2$, so, daß durch Stickoxyd ein SR-Rest in Form von NOSR, z. B. Nitrosylmercaptid oder Nitrosylphenylmercaptid, herausgenommen wird und zugleich Auffüllung auf zwei Moleküle NO eintritt³³⁾. Hieran schließt sich ein je nach den Bedingungen mehr oder weniger starker Zerfall der Verbindung NOSR in Disulfid und Stickoxyd.



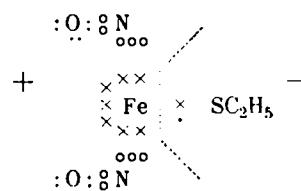
Zur Charakterisierung der einwertigen Verbindungen des Fe, Co und Ni ist zu bemerken, daß sie ein ausgesprochen unpolaren Verbindungen zukommendes Verhalten zeigen, welches besonders bei den Derivaten des Typus HSR, wo R ein organisches Radikal bedeuten soll, in Erscheinung tritt. Die Stickoxydverbindungen der Metallmercaptide lösen sich nämlich leicht in organischen Lösungsmitteln und zeigen niedere Schmelzpunkte. Polare Stoffe weisen bekanntlich hohe Schmelzpunkte auf. Auch scheint, wie aus ihrer intensiven Färbung hervorgeht, eine Deformation des Stickoxydmoleküls im Sinne der *Fajansschen* Theorie durch das Metall vorzuliegen.

³¹⁾ 1. und 2. sind von *Pavel*, 3. mit 5. von *K. A. Hofmann* dargestellt, 6. mit 13. von *W. Manchot* mit Mitarb. *Gall*, *Kolb*, *Glud*, *Kaess*, *Davidson* und *Hammerschmid* untersucht. 8., 9., 12. und 13. nach noch nicht veröffentlichten Versuchen. Vgl. Diss. *Hammerschmid*, T. H. München.

³²⁾ *Manchot* u. *Davidson*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 684 [1929].

³³⁾ *Manchot* u. *Gall*, ebenda 60, 2318 [1927]; 61, 2393 [1928]. *Manchot* u. *Kaess*, ebenda 60, 2175 [1927].

Diesen Eigenschaften wird eine Elektronenanordnung³⁴⁾ des äußeren Mantels gerecht, welche im Falle des Eisens im Sinne der *Lewischen* Formulierung etwa folgende Gestalt annehmen wird:



Die zwei NO-Moleküle gruppieren je zwei Elektronen durch koordinative Kovalenz um den Elektronenmantel des Eisens herum, während dem dritten „vereinzelten“ Elektron zwar eine ähnliche Gruppierung zuzuschreiben ist, zugleich jedoch so, daß es im besonderen Grad, wie schon erwähnt, deformiert wird.

Die Bindung des SR-Restes erfolgt durch normale Kovalenzbindung, also eine Paarung von einem Eisen-elektron mit einem Schwefelelektron, wobei der Übergang von den Mercaptiden zu den Hydrosulfiden und Thiosulfaten sich in der Ausbildung eines mehr oder weniger starken elektrischen Feldes und dementsprechend einer Verstärkung des polaren Charakters der Verbindungen auswirkt.

Bezüglich der Gesamttaffinität, also des gesamten Reaktionsvermögens dieser Körperklasse im Vergleich zu reinen Ionenverbindungen ist jedoch zu sagen, daß diese Gesamttaffinität durch die Gegenwart von Neutralteilen schon stark abgesättigt ist. Es müssen demnach solche Verbindungen hinsichtlich ihrer Absättigung des einwertigen Metalls als ungefähr gleichstehend mit höheren Wertigkeitsstufen angesehen werden.

Es läßt sich nun auch verstehen, warum das starke Aktionsvermögen, welches sonst einwertigen Stufen eigen ist, bei dieser Körperklasse mehr oder weniger maskiert ist. Es wird eben durch die Anlagerung von Neutralteilen in größerem oder kleinerem Ausmaße aufgebraucht.

Durch geeignete Umsetzungen kann es aber wieder in Erscheinung treten, und hiermit komme ich zu den Übergängen von den gemischten Verbindungen zu den reinen Nitrosylen und Carbonylen.

Die Thiosulfatverbindung des einwertigen Nickels $\text{Ni}(\text{NO})\text{S}-\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reagiert beispielsweise mit KCN, wie *Manchot* darlegt³⁵⁾, nach folgender Gleichung:



Man erhält hierbei eine intensiv bordeauxrote Lösung, welche eine Stickoxydverbindung des Kaliumnickel(I)-cyanids enthält. Diese kann ihrerseits entweder durch Bindung von NO an $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{I}}\text{Cy}_3$ ³⁶⁾ oder aus der Kohlenoxydverbindung des Kaliumnickel(I)-cyanids³⁷⁾ $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{I}}\text{Cy}_3\text{CO}$ durch Verdrängen und Ersatz des CO durch NO synthetisiert werden³⁸⁾. Zu ähnlichen, noch nicht genauer untersuchten komplexen einwertigen Cyanuren führt die Reaktion der einwertigen Stickoxydverbindungen des Kobalts und Eisens von der allgemeinen Form $\text{Me}^{\text{I}}(\text{NO})\text{S}-\text{SO}_3\text{K}$ mit Kaliumcyanid. Das Verhalten des $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{I}}\text{Cy}_3$ gegen Stickoxyd ist gleichzeitig ein für die Beurteilung der Wertigkeit in diesen Verbindungen wichtiges Beispiel der mehrfach zu belegenden Äquivalenz von Kohlenoxyd und Stickoxyd.

³⁴⁾ Vgl. *W. Manchot*, LIEBIGS Ann. 470, 270 [1929].

³⁵⁾ *W. Manchot*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2452 [1926].

³⁶⁾ *W. Manchot*, ebenda 59, 2448 [1926].

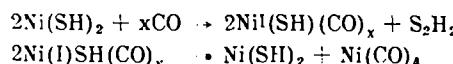
³⁷⁾ *Manchot u. Gall*, ebenda 59, 1060 [1926].

³⁸⁾ Diss. *Schuler* 1928, T. H. München.

Das ziemlich stabile Kaliumnickel(I)-thiosulfat-Stickoxyd wurde also durch KCN in eine weniger beständige komplexe Cyanverbindung übergeführt, welche alle Erscheinungen der einwertigen Stufen — Reduktionsvermögen, Wasserspaltung — wieder aufweist.

Diese Umwandlung läßt sich jedoch noch weiter bis zur rein kovalenten Verbindung, dem Nickelcarbonyl, verfolgen. Das aus $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{I}}\text{Cy}_3$ mit Säuren ausfällbare $\text{Ni}^{\text{I}}\text{CN}$ absorbiert bei sorgfältigstem Ausschluß von Luft merklich Kohlenoxyd unter Bildung einer rasch veränderlichen Zwischenverbindung $(\text{Ni}^{\text{I}}\text{CN})\text{CO}_x$, und diese disproportioniert sich leicht in $\text{Ni}(\text{CN})_2$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ³⁹⁾.

In konsequenter Fortführung dieser Überlegungen konnten *W. Manchot* und *Gall*⁴⁰⁾ ein für die Gewinnung des Nickelcarbonyls geeignetes Verfahren durchbilden, welches darin besteht, daß das auf einem Träger, z. B. Bariumsulfat, aufgezogene Nickelsalz zunächst mit Schwefelwasserstoff in ein Hydrosulfid übergeführt wird. Bei der Einwirkung von CO auf dieses Nickelhydrosulfid entsteht über eine labile Zwischenverbindung des einwertigen Nickels in glatter Reaktion und guter Ausbeute Nickeltricarbonyl. Wie aus den beigefügten schematischen Reaktionsgleichungen zu ersehen ist, wird das Nickel(II)-hydrosulfid bei der Reaktion regeneriert, und es besteht somit die Möglichkeit, den Prozeß zu einem katalytischen zu machen.



Eine ähnliche Reihe ist kürzlich durch die Hochdrucksynthese eines Monocarbonyls des einwertigen Rutheniums durch *Manchot* und *Enk*⁴¹⁾ vervollständigt worden. Man kennt jetzt sämtliche Zwischenglieder der Reaktion von Rutheniumsalzen mit Kohlenoxyd, vom reinen Halogenid angefangen über Di- und Monocarbonyl und das noch nicht definierte Rutheniumcarbonyl zum Metall:



und hiermit bin ich wieder am Ausgangspunkt meiner Betrachtungen, dem Elementatom und seiner Stellung im periodischen System, angelangt.

Die Erforschung niedrigster Wertigkeitsstufen stand und steht heute, äußerlich betrachtet, im Zeichen der verfeinerten Arbeitsmethodik, des Arbeitens unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß.

Die Zahl der einwertig auftretenden Elemente konnte erheblich bereichert werden.

Man kennt heute, abgesehen von den Alkalimetallen und den Erdalkalien Ca, Sr, Ba, bei etwa 18 Elementen die einwertige Stufe, wovon 11 auf die 8. Gruppe und die unmittelbar anschließende 7. und 1. Gruppe entfallen. Nur bei drei Elementen der 8. Gruppe, Rh, Os und Ir, sind bisher einwertige Verbindungen nicht aufgefunden worden.

VII	VIII	I	II	III	IV	V
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
25	26	27	28	29	30	
	Ru	Rh ⁰	Pd	Ag	Cd	In
	44	45	46	47	48	49
						Ta
						73
? Re	Os ⁰	Ir ⁰	Pt	Au	Hg	Tl
75	76	77	78	79	80	Bi
					81	83

[A. 90.]

³⁹⁾ *Manchot u. Gall*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1060 [1926].

⁴⁰⁾ *Manchot u. Gall*, ebenda 62, 678 [1929], D. R. P. 577 144.

⁴¹⁾ *Manchot u. Enk*, ebenda 63, 1635 [1930].