

Fortschritte der anorganischen Chemie 1930 bis 1933¹⁾.

Teil I. Präparative Ergebnisse.

Von Prof. Dr. WILHELM KLEMM.

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr. (Eingeg. 18. Dezember 1933.)

Inhalt:

Teil I. Präparative Chemie, insbesondere neue Gebiete: a) „Seltene“ Elemente: Rhenium, Germanium, Gallium u. Indium, Seltene Erden; b) Halogen-, Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen; c) Carbonyl- und Organo-Chromverbindungen.

Während bei den vorhergehenden Fortschrittsberichten die allgemeinen Problemstellungen durchaus in den Vordergrund gerückt waren und die mehr präparativen Ergebnisse nur kurz behandelt wurden, ist diesmal die präparative anorganische Chemie stärker hervorgehoben worden. Die hier erzielten Ergebnisse werden, soweit es sich um ganz neue Gebiete handelt, im I. Teil behandelt. Der II. bringt dann eine Übersicht über systematische Untersuchungen, bei denen die Messungen stärker im Vordergrund stehen; außerdem werden dort Fragen allgemeinerer Art behandelt werden. Dabei ist gleich vorauszuschicken, daß eine strenge Abgrenzung dieser Gebiete natürlich nicht durchzuführen ist, daß vielmehr aus Zweckmäßigkeitsgründen im präparativen Teil vielfach über Messungen und über Ergebnisse ganz allgemeiner Art zu berichten sein wird und umgekehrt.

I. Präparative Chemie.

a) „Seltene“ Elemente.

Als „seltene“ Elemente seien hier Rhenium, Germanium, Gallium, Indium und die seltenen Erden behandelt. Die Bezeichnung „selten“ ist eigentlich nicht mehr recht am Platze, da die meisten dieser Elemente jetzt recht leicht in reiner Form zugänglich sind: das Rhenium ist zu einem relativ wohlfeilen Preise käuflich, Germanium gewinnt man leicht aus Germanit, Gallium und Indium sind ebenfalls ohne Schwierigkeiten zugänglich. Nur die seltenen Erden der Yttergruppe, insbesondere Europium, Terbium, Holmium, Thulium und Cassiopeium — d. h. die Elemente mit ungerader Ordnungszahl —, sind auch heute noch sehr schwer zu erhalten; in reinem Zustande sind sie nur im Besitz ganz weniger Forscher, die verständlicherweise ihre Schätze sorgsam hüten.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß die Erforschung dieser Elemente mit einem gewissen Nachdruck erfolgt ist. Einmal bietet die chemische Charakterisierung eines Elementes wie des Rheniums chemisch ganz besondere Reize; außerdem ist es eine Ehrenpflicht der deutschen Forschung, gerade hier führend zu sein. Andererseits verlangen die zahlreichen Bemühungen, unsere Kenntnis über allgemeine Gesetzmäßigkeiten im Periodischen System zu vertiefen, daß das chemische Verhalten möglichst aller Elemente genau bekannt ist. Es ist immer wieder erstaunlich, wie wenig man über die Eigenschaften selbst der allerbekanntesten Verbindungen weiß!

Rhenium²⁾. Für die Erforschung der Rhenium-Chemie waren zwei Dinge Voraussetzung: einmal die genaue

Kenntnis des Atomgewichtes, das von *Hönigschmid* und *Sachtleben*³⁾ aus dem Verhältnis $\text{AgReO}_4 : \text{AgBr}$ zu 186,31 bestimmt worden ist; dieser Wert stimmt mit dem massenspektroskopisch ermittelten überein. Ferner aber die Durcharbeitung der analytischen Chemie, die man in erster Linie *W. Geilmann* verdankt⁴⁾. Zur quantitativen Bestimmung hat sich die Fällung als Nitronperrhenat nach *Geilmann* und *Voigt*⁵⁾ allgemein durchgesetzt; in vielen Fällen ist eine vorherige Abtrennung als Sulfid erforderlich, für die von *Geilmann* und *Weibke*⁶⁾ geeignete Bedingungen ermittelt worden sind. Die Valenzbestimmung erfolgt am besten nach *Geilmann* und *Hurd*⁷⁾ mit Ferri-sulfat.

An wasserfreien Oxyden⁸⁾ des Rheniums sind mit Sicherheit festgestellt: Re_2O_7 , ReO_3 und ReO_2 . Das Heptoxyd entsteht als direktes Oxydationsprodukt des Rheniums; es ist sehr leicht flüchtig und schmilzt bei 304°; die Bildungswärme (nach *Roth* und *Becker* 299 kcal/Mol) ist sehr hoch und läßt die große Beständigkeit verstehen (charakteristischer Gegensatz zum Mangan!). Über ein weißes, instabiles Oxyd, das nach *I. u. W. Noddack* bei der Verbrennung unter bestimmten Bedingungen ebenfalls entsteht, ist noch nichts Endgültiges bekannt; nach Versuchen von *Hagen* und *Sieverts* scheint aber nicht, wie von *I. u. W. Noddack* zunächst angenommen, ein Peroxyd vorzuliegen, sondern nur eine andere Form des Re_2O_7 . Dagegen bildet sich nach *Hagen* und *Sieverts* ein — gegen Wasser unbeständiges — Peroxyd unbekannter Zusammensetzung aus Re_2O_7 und H_2O_2 . Das rote Trioxyd gewinnt man nach *Billz* und *Lehrer* durch langandauernde Einwirkung von metallischem Rhenium auf Re_2O_7 oder besser von ReO_3 auf Re_2O_7 bei 200 bis 250°. Die Kristallstruktur (*Meisel*) erweist — neben der Analyse — eindeutig, daß ein Trioxyd vorliegt; das Gitter zeigt enge Verwandtschaft mit den Strukturen von CrO_3 , MoO_3 und WO_3 ; es besitzt jedoch höhere Symmetrie. Dieses rote Oxyd ist von *H. Briscoe* und Mitarbeitern und anderen Beobachtern als Re_2O_5 angesprochen worden, was jedoch irrtümlich ist. ReO_3 besitzt nach dem elektrischen und magnetischen Verhalten ebenso metallischen Charakter wie das schwarze Dioxyd, das man am besten aus Metall und Heptoxyd erhält. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt es sich nach *Billz* und *Cornehl* wieder in Metall und Heptoxyd.

Bei den beständigen wasserfreien Oxyden zeigt sich also folgendes: bevorzugt sind neben der siebenwertigen

³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **191**, 309 [1930].

⁴⁾ Die Arbeiten *Geilmanns* betreffen: qual., quant., mikrochem., Lötrohr-, colorimetr. u. titrimetr. Analyse. Literaturangaben vgl. Angew. Chem. **46**, 758 [1933].

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **193**, 311 [1930].

⁶⁾ Ebenda **195**, 289 [1931].

⁷⁾ Ebenda **210**, 350 [1933].

⁸⁾ Vgl. dazu Anm. ²⁾ sowie *W. Billz*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **214**, 225 [1933], und *W. Geilmann* u. Mitarbeiter, ebenda **214**, 239, 260 [1933].

¹⁾ Vgl. dazu Ztschr. angew. Chem. **42**, 467 u. 494 [1929].

²⁾ Die Literatur findet man zusammengestellt bei *I. u. W. Noddack*, Das Rhenium, Leipzig 1933. Es ist zu bedauern, daß das Buch, wenigstens was die Chemie betrifft, zu früh erschien; denn die chem. Erforschung des Rheniums ist gerade jetzt in vollem Gange.

Stufe gerade Wertigkeiten des Rheniums; die Verbindungen mittlerer Wertigkeiten sind nicht sehr beständig und zerfallen bei höheren Temperaturen in Metall und Heptoxyd. Die gegenüber den Manganverbindungen auffallende Beständigkeit der höchsten Stufe liegt ganz im Sinne allgemeiner, kürzlich von *W. Biltz*⁹⁾ zusammengestellter Regelmäßigkeiten: in Vertikalen des Periodischen Systems sind in den Hauptgruppen und Übergangsreihen oft die schwereren Elemente durch die Beständigkeit höherer, die leichteren durch die Beständigkeit niederer Verbindungen ausgezeichnet.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß von *Geilmann* und *Wrigge* sowie von *I.* und *W. Noddack* wasserhaltiges Re_2O_7 dargestellt wurde, das nach *Geilmann* und *Wrigge* — ebenso wie Salze des dreiwertigen Wolframs und Ferrohydroxyd bei Gegenwart von Ferroionen¹⁰⁾ — Wasser unter Wasserstoffbildung zersetzt. Ferner wurden von verschiedenen Autoren bei der Reduktion von Re_2O_7 blaue Oxyde erhalten, über die Näheres noch nicht bekannt ist (*I.* u. *W. Noddack* halten sie für Analoga der blauen Molybdän- und Wolframoxyde).

Bei den Halogenverbindungen¹¹⁾ fehlen im Gegensatz zu den Oxyden Verbindungen des siebenwertigen Rheniums ganz; außerdem sind hier die ungeraden Wertigkeiten bevorzugt. Es liegt also eine gewisse Analogie zum Verhalten des Chlors vor, bei dessen Oxyden ebenfalls die geraden Wertigkeiten bevorzugt erscheinen, während bei den Verbindungen des Chlors mit anderen Halogenen und den Chlorsäuren nur ungerade Wertigkeiten vorkommen. An Rheniumchloriden kennt man nach Untersuchungen von *Biltz*, *Geilmann* und *Wrigge* das tiefbraunschwarze Pentachlorid, das beim Erhitzen im Stickstoffstrom in rotes Trichlorid übergeht. Die höchste bisher bekannte Bromverbindung ist das Tribromid (*Hagen* und *Sieverts* sowie *I.* und *W. Noddack*). Sehr auffällig ist dagegen, daß das einzig bisher bekannte Fluorid die Formel ReF_6 hat (*O. Ruff* und *W. Kwasnik*). Da es WF_6 und OsF_6 gibt, da ferner, wie die Existenz von JF_7 zeigt, auch die Koordinationszahl 7 bei Fluoriden vorkommt, ist es sehr merkwürdig, daß es nach allem, was man bisher weiß, ReF_7 nicht gibt.

Die Reihe der bisher bekannten Verbindungen höchster Wertigkeit: Re_2O_7 , ReF_6 , ReCl_5 und ReBr_3 entspricht der allgemeinen Regelmäßigkeit, daß in der Reihenfolge Oxyd, Fluorid, Chlorid, Bromid usw. die Tendenz zur Erreichung hoher Wertigkeiten abnimmt. Eine schöne Illustration dieser Verhältnisse ist auch die nachstehende Tabelle, die keiner Erläuterung bedarf.

Tabelle 1.

	Wertigkeit des Rheniums	Farbe
Re_2O_7	7	farblos
$\text{ReO}_3\text{Cl}^{12)}$	7	farblos, aber lichtempfindlich ¹³⁾
$\text{ReOCl}_4^{12)}$	6	duckelbraun
ReCl_5	5	tiefbraunschwarz

Eine gewisse Verwirrung in der Rheniumchemie ist durch die Behauptung von *H. V. A. Briscoe*, *P. L. Robinson*

⁹⁾ Vgl. das Referat *Angew. Chem.* **46**, 224 [1933].

¹⁰⁾ *R. C. Young*, *Journ. Amer. chem. Soc.* **54**, 4515 [1932].

¹¹⁾ Lit. vgl. bei *I.* u. *W. Noddack*, Das Rhenium, sowie bei *W. Biltz*, *W. Geilmann* u. *Fr. W. Wrigge*, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **214**, 244 [1933], u. *H. Hagen* u. *A. Sieverts*, ebenda **215**, 111 [1933].

¹²⁾ Erstmalig dargestellt von *A. Brukl* u. *K. Ziegler*, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **65**, 916 [1932].

¹³⁾ *W. Geilmann* u. *F. W. Wrigge*, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **214**, 252 [1933].

und *F. M. Stoddart*¹⁴⁾ entstanden, daß es kein Pentachlorid, wohl aber ein Tetrachlorid gäbe; das ist falsch, in Wirklichkeit liegen, wie bereits geschildert, die Verhältnisse umgekehrt. Vierwertiges Rhenium kommt in einfachen Halogenverbindungen nicht vor; dagegen ist die vierwertige Stufe dominierend in Komplexverbindungen, von denen das zuerst von *E. Enk*¹⁵⁾ beschriebene K_2ReCl_6 die wichtigste ist. Näheres über diese Verbindung und die Schwierigkeiten, die hier durch Hydrolysenerscheinungen und Disproportionierungen entstehen, findet man bei *I.* und *W. Noddack*^{16a)}. Dort werden auch einige Versuche beschrieben, die dafür sprechen, daß sich wäßrige Lösungen mit zwei- und einwertigem Rhenium herstellen lassen. Die Verhältnisse sind hier jedoch noch nicht sehr weitgehend gesichert, so daß diese Versuche sowie ähnlich gerichtete Untersuchungen anderer Autoren hier nicht besprochen werden sollen.

Sehr schön fügt sich in die obengenannten Wertigkeitsregelmäßigkeiten ein, daß die einzige stabile Rhenium-Schwefel-Verbindung nach *R. Juza* und *W. Biltz*¹⁶⁾ das Disulfid ist; das bei Schwefelwasserstofffällen entstehende wasserhaltige Re_2S_7 ist instabil (*W. Biltz* und *F. Weibke*¹⁷⁾). An einfachen Verbindungen des Rheniums sind ferner von *W. Biltz* und *H. Haraldsen*¹⁸⁾ die Phosphide ReP_3 , ReP_2 und ReP durch tensimetrischen Abbau nachgewiesen worden.

An Salzen von Rheniumsäuren existieren zunächst bei der siebenwertigen Stufe die sehr leicht herstellbaren farblosen Metaperhenate der Formel Me^1ReO_4 ¹⁹⁾. Bei Basenüberschuß bilden sich gelbe Mesoperhenate²⁰⁾ der Formel Me^2ReO_5 , von denen das Bariumsalz genauer beschrieben ist. An Salzen niederer Wertigkeitsstufen sind nach den Untersuchungen von *I.* und *W. Noddack*²¹⁾ zu nennen: die braunen Rhenite (z. B. Na_2ReO_3), die sandgelben Hyporhenate (z. B. das Na-Salz, das wahrscheinlich die Formel $\text{Na}_4\text{Re}_2\text{O}_7$ hat) und die — ebenso wie die letzteren — sehr unbeständigen grünen Rhenate (z. B. BaReO_4). Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden.

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse in der Rheniumchemie noch viel komplizierter, als es diese kurze Zusammenstellung vielleicht vermuten läßt. Bei den mittleren Wertigkeiten hat man stets mit Disproportionierungsgleichgewichten, in wäßrigen Lösungen mit Hydrolysenerscheinungen zu rechnen. Es wird daher noch sehr viele Arbeit kosten, ehe man die Chemie des Rheniums in allen Einzelheiten kennt. Dabei wird es sich empfehlen, in erster Linie bei Ausschluß von Lösungsmitteln zu arbeiten, da man so die Verhältnisse leichter übersehen wird. Schon jetzt ist zu sagen, daß man die so überaus mannigfaltige und reizvolle Chemie dieses Elements in vielen Beziehungen besser kennt als die seiner Nachbarn im Periodischen System. Es erwächst jetzt, neben einem weiteren Ausbau der Rheniumchemie selbst, die wichtige Aufgabe, sich der Chemie dieser Nachbarelemente mit modernen Mitteln einmal gründlich anzunehmen.

¹⁴⁾ *Journ. chem. Soc. London* **1931**, II, 2263.

¹⁵⁾ *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **64**, 791 [1931].

^{16a)} *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **215**, 150 ff. [1933].

¹⁶⁾ *Ztschr. Elektrochem.* **37**, 498 [1931].

¹⁷⁾ *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **203**, 3 [1931].

¹⁸⁾ Vgl. das Referat *Angew. Chem.* **46**, 748 [1933].

¹⁹⁾ Über die Beziehungen dieser Salze zu denen der Perchlor-, Perjod-, Permangan-, Borfluorwasserstoff- u. Fluorsulfonsäure vgl. *E. Wilke-Dörfert* u. *Th. Gunzert*, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **215**, 369 [1933].

²⁰⁾ Vgl. dazu *I.* u. *W. Noddack*, Das Rhenium.

²¹⁾ Vgl. dazu *I.* u. *W. Noddack*, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **215**, 130 ff. [1933].

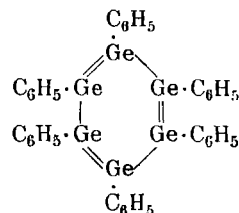
Germanium. Bei der Chemie des Germaniums interessiert besonders, wie eng die Beziehungen zum Silicium und Kohlenstoff einerseits, zum Zinn und Blei andererseits sind.

Die Untersuchung der Germanium-Verbindungen ist in der Berichtszeit von verschiedenen Seiten erfolgt; vielfach erschienen — ganz ähnlich wie beim Rhenium — die Mitteilungen über die Bearbeitung einer bestimmten Frage nahezu gleichzeitig, so daß die Priorität kaum zu entscheiden ist. So stellten *V. M. Goldschmidt*²²⁾ und *A. W. Laubengayer* und *D. S. Morton*²³⁾ fast gleichzeitig fest, daß GeO_2 sowohl in der Kristallform des SiO_2 wie in der des SnO_2 bzw. TiO_2 (Rutilgitter) kristallisiert. Bemerkenswert sind hierbei die außerordentlich großen Unterschiede in den Dichten dieser beiden Modifikationen (4,28 bzw. 6,27!). Sonst ist über die einfachen Verbindungen der vierwertigen Stufe wenig Neues zu berichten (über Bildungswärmen wird im II. Teil zu sprechen sein). Erheblich gefördert ist die Kenntnis der *zweiwertigen* Verbindungen, von denen man namentlich über die Dihalogenide bisher nur recht Unvollständiges wußte; findet man doch vielfach in der Literatur die Angabe, daß GeCl_2 eine Flüssigkeit sei! Der Grund liegt in der Unbeständigkeit der Germanium-Dihalogenide; die Reihe Blei—Zinn—Germanium läßt das ja ohne weiteres erwarten. Besonders unbeständig ist das Dichlorid, das zwar durch Überleiten des Tetrachlorids über das Metall und Abschrecken des Dampfes nach *L. M. Dennis* und *H. L. Hunter*²⁴⁾ als farblose, kristallisierte Masse gewonnen werden kann, sich aber bereits unterhalb 100° zersetzt. Besonderes Interesse verdienen die *Anlagerungsverbindungen* der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren an die Dihalogenide, von denen GeHCl_3 , Germanium-chloroform, die bekannteste ist. Verbindungen dieser Zusammensetzung gibt es bekanntlich bei allen Elementen der Reihe Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn und Blei, aber von ganz verschiedenem Charakter. CHCl_3 und SiHCl_3 sind typische abgeschlossene Einzelmoleküle mit Atombindungen; von den wasserhaltigen Verbindungen $\text{HSnCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Schmelzpunkt nach *Engel* $\sim -27^\circ$) und $\text{HPbJ}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dürfte besonders die letztere ganz anders, mehr salzartig konstituiert sein. *F. M. Brewer*²⁵⁾ macht darauf aufmerksam, daß bei den Germaniumverbindungen typische Übergangsglieder zwischen diesen beiden Klassen auftreten; das Chlorid ist noch ein typisches „Chloroform“, das Germanium-bromoform beginnt sich jedoch schon bei 10° in GeBr_2 und HBr zu zersetzen; das Jodoform ist oberhalb 0° überhaupt nur in Gegenwart von HJ beständig, schließt sich also viel mehr an die Zinn- und Bleiverbindungen an.

Zahlreiche Untersuchungen über die Ähnlichkeit der *Germanate* mit den Silicaten führte *R. Schwarz* mit Mitarbeitern aus. Die Ergebnisse fassen *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*²⁶⁾ folgendermaßen zusammen: „Die Verbindungen, welche sich vom Germaniumdioxid ableiten, die Alkali-germanate, zeigen in allen ihren Eigenschaften eine große Übereinstimmung mit den entsprechenden Siliciumverbindungen. Ihre Schmelzpunkte liegen durchweg tiefer als die der entsprechenden Silicate. Bei denjenigen Verbindungen, bei denen Sauerstoff durch die NH -Gruppe ersetzt ist, treten ebenfalls die verwandtschaftlichen Beziehungen zum Silicium noch deutlich in Erscheinung, allerdings sind sie weniger beständig. Be-

sonders auffällig ist in dieser Hinsicht das Germaniumnitrid Ge_3N_4 , da es schon bei mäßigen Temperaturen in die Komponenten dissoziiert. Bei Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel verschwinden die verwandtschaftlichen Beziehungen zum Silicium. An ihre Stelle treten Analogien zum Zinn. Die Brücke wird hier durch die Sulfo-germanate geschlagen, welche sowohl in Form der Alkali- wie der Schwermetallsalze das Germanium in die geschlossene Familie der Sulfosalzbildner einreihen.“

Ergänzt mögen diese Ausführungen noch durch folgende Hinweise werden: ebenso wie Silicium bildet auch Germanium Wolfram- und Molybdän-Heteropolysäuren, wie nahezu gleichzeitig von *A. Brukl*²⁷⁾, *R. Schwarz* und *H. Giese*²⁸⁾ und *Ch. G. Grosscup*²⁹⁾ festgestellt wurde. An Stickstoffverbindungen kennt man außer dem bereits genannten Nitrid auch das Diimid $\text{Ge}(\text{NH})_2$ (*R. Schwarz*, *W. C. Johnson*, *W. Pugh*) und das Monimid $\text{Ge}(\text{NH})$, das nach *W. C. Johnson*, *G. H. Morey* und *A. E. Kott*³⁰⁾ aus GeJ_2 und flüssigem Ammoniak darstellbar ist, sowie das Germanam $\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H}$. Ähnlich reichhaltig ist die *Hydridchemie* des Germaniums. Außer dem GeH_4 , seinen höheren Homologen und den Halogenderivaten existieren noch weitere, weniger leicht in den Rahmen einer allgemeinen Systematik einzufügende Verbindungen. Insbesondere sei auf das von *P. Royen* und *R. Schwarz*³¹⁾ dargestellte ungesättigte $(\text{GeH}_2)_x$ hingewiesen, das anscheinend kettenförmig gebaut ist und zahlreiche interessante Umsetzungen zeigt. Recht zahlreich sind die Untersuchungen über die *metallorganischen* Verbindungen des Germaniums, die wegen ihres pharmakologischen Verhaltens Interesse bieten. Erwähnt sei hier, daß es *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*³²⁾ gelang,



im Phenyl-äthyl-isopropyl-germanium-bromid eine optisch aktive Verbindung darzustellen. In der gleichen Abhandlung berichten sie über eine interessante „aromatische“ Germaniumverbindung. Eine ähnliche Verbindung fehlt in der Siliciumchemie. (Die Siloxenverbindungen können ja doch nur mit Einschränkungen als „aromatisch“ bezeichnet werden.)

Schließlich noch ein Hinweis auf die „*Perverbindungen*“ des Germaniums, weil sie eine gewisse Verwandtschaft des Germaniums mit dem Titan zeigen. Perverbindungen der Formel H_2TiO_6 usw. sind in Gruppe 4a, bei Titan, Zirkon usw., wohlbekannt. In der Gruppe 4b ist die Tendenz zur Bildung von Perverbindungen geringer. Beim Blei sind derartige Stoffe überhaupt nicht bekannt. Beim Zinn kennt man nur ein recht unbeständiges Perstannat, das nach *R. Schwarz* und *H. Giese*³³⁾ der Formel $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Das Germanium dagegen bildet gut definierte Perverbindungen, von denen *Schwarz* und *Giese*³³⁾ $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{GeO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ herstellten. Beim Silicium scheint die Tendenz zur Bildung solcher Verbindungen wieder wesentlich geringer; *R. Schwarz* und *H. Giese*

²²⁾ Ztschr. physikal. Chem. B 17, 172 [1932].

²³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2303 [1932].

²⁴⁾ Ebenda 51, 1151 [1929].

²⁵⁾ Journ. physikal. Chem. 31, 1816 [1927].

²⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 785 [1930].

²⁷⁾ Monatsh. Chem. 56, 179 [1930].

²⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2428 [1930].

²⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5154 [1930].

³⁰⁾ Ebenda 54, 4278 [1933].

³¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 211, 412 [1933]; 215, 295 [1933].

³²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2352 [1931].

³³⁾ Ebenda 63, 780 [1930].

konnten ein kristallines Persilicat nicht erhalten, sondern nur ein Öl, das offenbar z. T. zersetztes Persilicat enthielt. Nach *F. Krauss*³⁴⁾ gelingt es zwar, durch Eindampfen einer mit H_2O_2 versetzten Na_2SiO_3 -Lösung ein Pulver der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ zu erhalten, das aber *Krauss*, wie schon die Formulierungen zeigt, nicht für ein wahres Persilicat hält.

Gallium und Indium. Über die Chemie der Gruppe 3b war bisher nur sehr wenig bekannt. Man wußte, daß Gallium zwei- und dreiwertig, Indium ein-, zwei- und dreiwertig, Thallium ein- und dreiwertig auftreten können und kannte vom Indium die Halogenide, Oxyde und Sulfide, vom zweiwertigen Gallium eigentlich nur das Chlorid; selbst das Tribromid und Trijodid des Galliums waren nicht bekannt. Hier sind in der Berichtszeit wesentliche Fortschritte erzielt worden. Nachdem von *W. C. Johnson* und *J. B. Parsons*³⁵⁾ GaBr_3 und GaI_3 erstmalig beschrieben waren, führten *W. Klemm*, *W. Tilk* und *H. Jacobi*³⁶⁾ eine eingehende Untersuchung des physikalischen und chemischen Verhaltens der Halogenide durch. Ferner entdeckten *A. Brukl* und *G. Ortner*³⁷⁾ und wohl unabhängig davon *W. C. Johnson* und *B. Warren*³⁸⁾, daß das Gallium in den Sulfiden nicht nur drei- und zweiwertig, sondern auch einwertig auftritt. Bald darauf konnten *Brukl* und *Ortner*³⁹⁾ auch das Oxyd der einwertigen Stufe darstellen, während das GaO bisher noch nicht erhalten wurde. *W. Klemm* und *H. U. v. Vogel*⁴⁰⁾ haben dann auch die Selenide und Telluride des Galliums und Indiums dargestellt und untersucht.

Über die Eigenschaften der Verbindungen der dritten Nebengruppe hat *W. Klemm*⁴¹⁾ zusammenfassend berichtet. Aus der nachstehenden Tabelle ergibt sich zunächst eine Übersicht über die bisher bekannten Verbindungenstypen.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß bei allen Elementen — im Gegensatz zu der Hauptgruppe — ein-, zwei- und dreiwertige Verbindungen vorkommen, jedoch ist die Neigung der Elemente, in den verschiedenen Wertigkeitsstufen aufzutreten, verschieden. Die relative Beständigkeit der dreiwertigen Verbindungen fällt vom Gallium zum Thallium, während umgekehrt die Neigung, im einwertigen Zustand aufzutreten, beim Thallium am größten, beim Gallium am kleinsten ist. Die zweiwertigen Verbindungen scheinen durchweg nicht sehr beständig zu sein. Die zweiwertige Stufe ist beim Gallium und Indium ungefähr in gleicher Weise ausgeprägt, fehlt aber beim Thallium fast ganz.

Über die Farben ist folgendes zu bemerken: In der dreiwertigen Stufe finden sich bei den Halogeniden fast durchweg farblose Verbindungen, nur GaI_3 und InI_3 sind gelb gefärbt. Bei den Verbindungen der Sauerstoffgruppe findet sich eine Vertiefung der Färbung vom Oxyd zum Tellurid und vom Gallium zum Thallium. Dieser doppelte Gang führt zu einer auffälligen Schrägbeziehung: Galliumsulfid und Indiumoxyd sowie Galliumselenid, Indiumsulfid und Thalliumoxyd haben sehr ähnliche Farben (vgl. Tab. 3). Ein ähnlicher Zusammenhang gilt auch für die Verbindungen der zweiten und vierten Nebengruppe.

³⁴⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **204**, 318 [1932].

³⁵⁾ Journ. physical. Chem. **34**, 1210 [1930].

³⁶⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **207**, 161 [1932].

³⁷⁾ Naturwiss. **18**, 393 [1930].

³⁸⁾ Ebenda **18**, 666 [1930].

³⁹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **203**, 23 [1931].

⁴⁰⁾ Diss. *H. U. v. Vogel*, Hannover 1933.

⁴¹⁾ Schriften d. Naturf. Ges. in Danzig XIX, Heft 4, 75 [1933].

Tabelle 2.

		einwertig	zweiwertig	dreiwertig
Ga	Cl	—	+	+
	Br	—	+	+
	J	—	—	+
In	Cl	+	+	+
	Br	+	+	+
	J	+	+	+
Tl	Cl	+	—	+
	Br	+	—	?
	J	+	—	?)
Ga	O	(+)	—	+
	S	(+)	+	+
	Se	(+)	+	+
	Te	?	+	+
In	O	(+)	?	+
	S	+	+	+
	Se	+	+	+
	Te	+	+	+
Tl	O	+	—	+
	S	+	?	?
	Se	+	?	?
	Te	—**)	+	—

^{*)} TlI_3 ist zwar bekannt, aber wohl richtiger als $\text{TlI} \cdot \text{J}_2$ aufzufassen.

^{**)} Außerdem Tl_2Te_2 .

+: durch Synthese darstellbar und beständig. (+): durch Abschrecken aus dem Gaszustand darstellbar, aber nicht stabil; zerfällt beim Erhitzen. —: noch nicht dargestellt, höchstwahrscheinlich nicht existenzfähig.

Tabelle 3.

Vergleich der Farben der höchstwertigen Verbindungen der Sauerstoffgruppe in der 2. und 3. Nebengruppe.

	Oxyd	Sulfid	Selenid	Tellurid
Zn	farblos	farblos	gelb	rot
Cd	(dunkelbraun)	gelb	gelb bis rot	schwarz
Hg	gelb od. rot	rot oder schwarz	schwarz	schwarz
Ga	farblos	schwach gelblich	rot	schwarz
In	gelblich	gefärbt gelb	geschmolzen rotbraun	schwarz
Tl	braun	—	—	—

Die ungesättigten Verbindungen der einwertigen Stufe sind durchweg dunkel gefärbt, ganz wie es auf Grund der von *W. Biltz*⁴²⁾ zusammengestellten Regeln zu erwarten war. Die Verbindungen der zweiwertigen Stufe dagegen zeigen keine erhebliche Farbvertiefung gegenüber der dreiwertigen Stufe, was um so auffälliger ist, als sie z. T. recht unbeständig sind. Man hat schon nach den Farben den Eindruck, als ob die Verbindungen der zweiwertigen Stufe keine typisch ungesättigten Verbindungen mit freien Valenzelektronen seien. Ähnliches zeigt auch eine Betrachtung der Mol.-Volumina.

Eine Erklärung dieser Verhältnisse ergibt sich aus dem magnetischen Verhalten. Die $\text{Ga}(2)$ - und $\text{In}(2)$ -Verbindungen sind — wie übrigens auch alle anderen Gallium- und Indiumverbindungen — diamagnetisch. Da das Ga^{2+} - bzw. In^{2+} -Ion ein freies Elektron enthält, sollte eigentlich Paramagnetismus vorliegen. Dieser Widerspruch ist nur so zu deuten, daß sich zwei paramagnetische Ga^{2+} - bzw. In^{2+} -Ionen in ähnlicher Weise unter Spinausgleich zu einem diamagnetischen $(\text{Ga}_2)^{4+}$ - bzw. $(\text{In}_2)^{4+}$ -Ion vereinigen, wie zwei paramagnetische Wasserstoffatome ein diamagnetisches Mo-

⁴²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 169 [1923].

lekül bilden. Damit wird der nach Farbe und Molekularvolumen weitgehend „gesättigte“ Charakter dieser Verbindung verständlich.

Ganz Ähnliches kennt man nach Magnetismus und Gitterstruktur von den Mercurosalzen. Es ist also vorauszusagen, daß auch in den noch unbekannten Strukturen der Verbindungen des zweiwertigen Indiums In_2 -Gruppen vorkommen müssen.

Ferner ist zu berichten, daß sich aus Gallium und NH_3 bei hohen Temperaturen ein Nitrid bildet (W. Klemm und W. Tilk sowie W. C. Johnson, P. B. Parsons und M. C. Crew⁴³), das sich nach den Untersuchungen der amerikanischen Autoren durch eine besondere Beständigkeit auszeichnet; es wird von konz. HCl , HF und HNO_3 und auch von heißem Königswasser nicht angegriffen, in heißer konz. Schwefelsäure und heißer konz. Natronlauge löst es sich nur langsam.

Schließlich haben Ch. A. Kraus und F. E. Toonder⁴⁴) metallorganische Verbindungen des Galliums hergestellt, die sich erwartungsgemäß ganz ähnlich verhalten wie die entsprechenden Zinkverbindungen.

Seltene Erden. Die Reihe der seltenen Erden bietet ein besonders willkommenes Material, um den Einfluß des Radius auf die Eigenschaften der Verbindungen zu untersuchen. Die klassischen Arbeiten von V. M. Goldschmidt über die Abhängigkeit des Gittertypus der Oxyde dürften allgemein bekannt sein, ebenso die Messungen von G. v. Hevesy über den Abfall der Mol.-Volumina der Sulfat-oktohydrate mit steigendem Mol.-Gewicht. Andere Reihen sind bisher noch nicht in dieser Vollständigkeit bekannt. Es ist daher sehr willkommen, daß G. Jantsch mit Mitarbeitern⁴⁵) die fast lückenlose Reihe der Chloride,

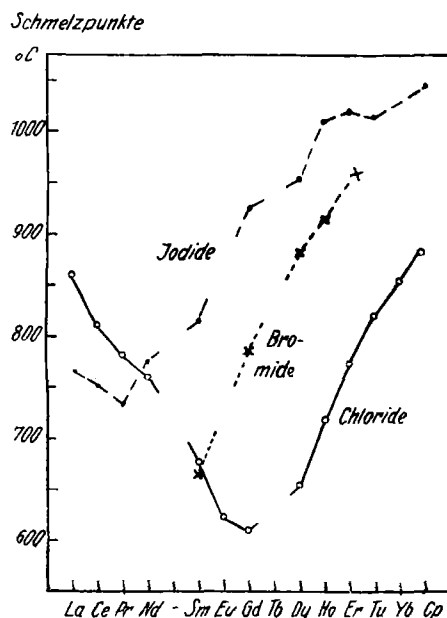


Abb. 1.

Bromide und Jodide dargestellt und ihre Schmelzpunkte bestimmt hat. Wie man aus Abb. 1 sieht, verlaufen die Schmelzpunkte sehr regelmäßig, sie fallen erst mit steigendem Atomgewicht und steigen dann wieder. Dabei ist charakteristisch, daß in der ersten Hälfte die Chloride, in der zweiten die Jodide die höchsten Schmelzpunkte besitzen; offenbar liegen in der zweiten Hälfte andere Gittertypen vor, wofür auch sonst Anzeichen sprechen. In

⁴³) Journ. physical. Chem. 36, 2651 [1932].

⁴⁴) Proc. National Acad. Sciences, Washington 19, 292 [1933].

⁴⁵) Ztsch. anorgan. allg. Chem. 185, 49 [1929]; 201, 207 [1931]; 207, 353 [1932]; 212, 65 [1933].

ähnlicher Vollständigkeit ist jetzt auch die Reihe der Sulfide bekannt (W. Klemm, K. Meisel und H. U. v. Vogel⁴⁶). Auch hier hat der erste Teil der Reihe (bis zum Dy_2S_3) andere Eigenschaften als der zweite. Die Farbe der Sulfide des ersten Teils ist — mit Ausnahme von La_2S_3 — braunschwarz, geringe Oxydbeimengungen verändern die Farbe sehr stark⁴⁷); im zweiten Teil finden sich durchweg gelbe Sulfide. Der Unterschied in den beiden Reihen drückt sich auch im Röntgendiagramm deutlich aus.

Die Basizität der seltenen Erden ist schon sehr oft bestimmt worden. Die neuesten Untersuchungen, namentlich die von G. Endres⁴⁸) sowie die von Hopkins und Mitarbeitern⁴⁹), führen mit großer Sicherheit zu dem Ergebnis, daß die Basizität dem Ionenradius parallel geht, d. h. ausnahmslos mit steigendem Atomgewicht fällt; zwischen $\text{Sm}(\text{OH})_3$, $\text{Eu}(\text{OH})_3$ und $\text{Gd}(\text{OH})_3$ sind die Unter-

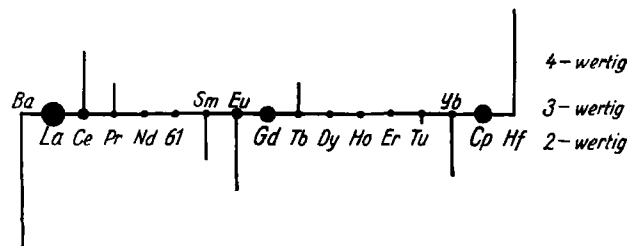


Abb. 2.

schiede allerdings sehr gering. Interessant ist, daß sich Yttrium nach Endres zwischen Gadolinium und Dysprosium, nach Hopkins sogar zwischen Neodym und Samarium einordnet, nicht wie bei den Ionenradien zwischen Dysprosium und Holmium; offenbar spielt hierbei die Verschiedenheit des Atombaus eine Rolle.

Die Untersuchungen über das Auftreten zwei- und vierwertiger Verbindungen der seltenen Erden sind deshalb von Bedeutung, weil sie eine der wenigen Handhaben bieten, um zu einer Systematik der seltenen Erden zu kommen. W. Klemm und W. Schüth⁵⁰) konnten zeigen, daß neben Samarium und Europium auch Ytterbium Dihalogenide bildet; ferner fanden G. Jantsch, H. Japurek, N. Skalla und H. Gawalowski⁵¹), daß sich auch bei den Thuliumhalogeniden geringe Anzeichen von Dihalogenidbildung ergeben. Die genauere Untersuchung der Dihalogenide durch die genannten Autoren bewies eindeutig, daß wirklich zweiwertige Verbindungen vorliegen, keine Subhalogenide. Das ergibt sich unter anderem aus der Tatsache, daß sie den gleichen Magnetismus zeigen wie die Trihalogenide des folgenden Elements, daß also der Kosselsche Verschiebungssatz gilt. Dies war früher bereits von Klemm und Mitarb. bewiesen und ist neuerdings für einige Europium- und Ytterbiumverbindungen von G. Hughes und D. W. Pearce⁵²) erneut gezeigt worden. Die relative Stabilität der zwei- und vierwertigen Verbindungen ersieht man am besten aus der Abb. 2, die einer Abhandlung von G. Jantsch und W. Klemm⁵³) entnommen ist. In dieser bedeutet ein Strich nach oben das Auftreten einer vierwertigen, ein Strich nach unten das Auf-

⁴⁶) Ebenda 190, 123 [1930].

⁴⁷) Die Angaben von Picon u. Cogné (Compt. rend. Acad. Sciences 193, 653 [1931]) über die Farbe der von ihnen dargestellten Sulfide der Cer-Erden sind anders als die von Klemm u. Mitarb.; entweder bilden sich bei den von den französischen Autoren angewendeten höheren Temperaturen andere Modifikationen, oder aber die Präparate waren nicht ganz oxydfrei.

⁴⁸) Ztsch. anorgan. allg. Chem. 205, 321 [1932].

⁴⁹) Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3117, 3121 [1933].

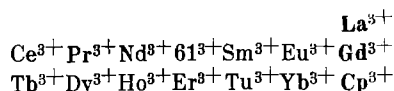
⁵⁰) Ztsch. anorgan. allg. Chem. 184, 352 [1929].

⁵¹) Ebenda 207, 353 [1932].

⁵²) Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3277 [1933].

⁵³) Ztsch. anorgan. allg. Chem. 216, 80 [1933].

treten einer zweiwertigen Verbindung. Die Länge der Striche gibt ein ungefähres Maß der Beständigkeit, die Größe der Punkte deutet die relative Stabilität der Elektronenkonfiguration, die im Me^{3+} vorliegt, an. Auf Grund des Auftretens der zwei- und vierwertigen Verbindungen kann man nach *W. Klemm* folgende, auch atomtheoretisch gut begründete Systematik der Ionen der seltenen Erden aufstellen, die man bei den üblichen Darstellungen des Periodischen Systems am besten als Sondertabelle beifügt.



Hiernach haben die am Ende stehenden Ionen für die seltenen Erden eine ähnliche Bedeutung wie die Edelgase für das ganze System; die vorangehenden Ionen nehmen leicht Elektronen auf und bilden zweiwertige Verbindungen, die folgenden geben leicht ein Elektron ab und werden vierwertig.

Bei Betrachtung der Abb. 2 fällt auf⁵⁴⁾, daß das Auftreten der anormalen Wertigkeiten in der ersten Hälfte viel ausgeprägter ist als in der zweiten. Der atomtheoretische Grund kann nicht ohne weiteres angegeben werden; die Erscheinung dürfte aber eng damit zusammenhängen, daß nach Versuchen von *Jantsch* und Mitarbeitern die meisten Halogenide der zweiten Gruppe mit Wasserstoff relativ leicht reduzierbar sind. Bei zehnstündiger Reduktion der Chloride mit Wasserstoff im Goldschiffchen bei 880 bis 920° werden nach *Jantsch* die folgenden Prozentsätze des betreffenden Erdmetalls in metallische Form überführt:

YbCl_3	~ 2 %	1. Hälfte
LaCl_3	1 — 2 %	
NdCl_3	~ 1 %	
GdCl_3	~ 20 %	2. Hälfte
TuCl_3	~ 24 %	
CpCl_3	~ 16 %	

In dem obengenannten Schema ist für ein Oxyd des vierwertigen Lanthans kein Platz; es wäre höchstens möglich, daß das Lanthan — und vielleicht auch andere seltene Erden — Superoxyde von der Art des BaO_2 bilden; diese würden dann den schon seit längerer Zeit bekannten Polysulfiden entsprechen, die sicher kein vierwertiges Metall enthalten⁵⁵⁾. Solche höheren Oxyde wollen *J. M. Kolthoff* und *R. Elmquist*⁵⁶⁾ beim Lanthan erhalten haben; Versuche von *G. Jantsch* und *E. Wiesnerberger*⁵⁷⁾ haben jedoch keine Anzeichen für die Bildung höherer Oxyde ergeben.

Die Feststellung, daß Ytterbiumverbindungen so leicht reduzierbar sind, führt nach Untersuchungen von *R. W. Ball* und *L. F. Yntema*⁵⁸⁾ und *W. Prandl*⁵⁹⁾ zu einer besonders bequemen präparativen Abtrennung des sonst nur schwer rein zu erhaltenden Ytterbiums von den Nachbarerden; reduziert man nämlich elektrolitisch in schwefelsaurer Lösung, so wird das YbSO_4 als unlöslicher Niederschlag ausgefällt. In ähnlicher Weise soll man nach *L. F. Yntema*⁶⁰⁾ Europium als EuSO_4 abtrennen können; hier besteht natürlich die Gefahr, daß auch SmSO_4 mitfällt.

⁵⁴⁾ Vgl. *G. Jantsch* u. *W. Klemm*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **216**, 80 [1933].

⁵⁵⁾ Vgl. dazu u. a. *W. Klemm*, Ztschr. angew. Chem. **44**, 254 [1931].

⁵⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1230 [1931].

⁵⁷⁾ Monatsh. Chem. **60**, 1 [1932].

⁵⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4264 [1930].

⁵⁹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **209**, 13 [1932].

⁶⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2782 [1930].

Die oben hervorgehobene Sonderstellung von La^{3+} und Cp^{3+} ist leicht zu erklären, da atomtheoretisch in beiden Fällen „abgeschlossene“ Konfigurationen vorliegen; auffälliger ist, daß auch die „halbbesetzte“ Konfiguration des Gd^{3+} chemisch so stark in Erscheinung tritt. Ähnliches findet sich nach *W. Biltz* u. *W. Klemm*⁶¹⁾

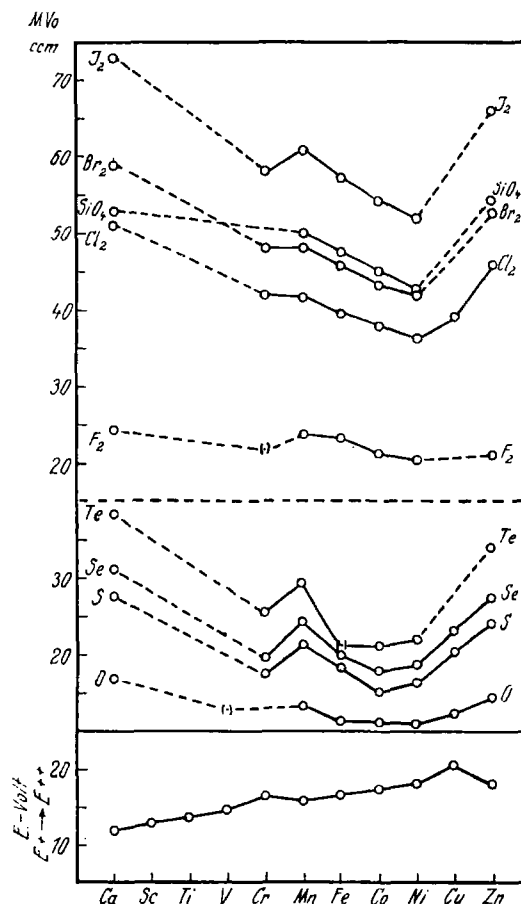


Abb. 3.

auch in anderen Reihen. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Molekularvolumina einiger zweiwertiger Verbindungen der Übergangselemente. Bei diesen nimmt das Mn^{2+} -Ion mit „halbbesetzter“ Konfiguration ganz deutlich eine Sonderstellung ein. Während bei den übrigen Verbindungen, deren Kationen unvollständig besetzte Elektronenniveaus besitzen, starke Polarisationswirkungen auftreten, die eine Verkleinerung des Molekularvolumens bedingen, zeigen die $\text{Mn}(2)$ -Verbindungen relativ große Mol.-Volumina; denn das Mn^{2+} -Ion verhält sich beinahe „edelgasähnlich“.

Diese Sonderstellung des Mn^{2+} -Ions äußert sich auch in der Ionisierungsspannung (Abb. 2), der Farbe (CaS , MnS und ZnS sind farblos oder hell, die Zwischenglieder schwarz bzw. halbmetalisch), der Kristallstruktur und vielem anderen. Auch macht es auf Grund der hier gewonnenen Kenntnis keine Schwierigkeit, das Ergebnis von *H. Schnaase*⁶²⁾ zu verstehen, daß MnS — außer im Kochsalzgitter — auch im Zinkblende- bzw. Wurtzittyp vorkommt; dies scheint, wie *Schnaase* hervorhebt, einer Regel von *Grimm* und *Sommerfeld* zu widersprechen, nach der bei Verbindungen AB diese Strukturen nur dann auftreten können, wenn die Summe der Außenelektronen von A und B 8 ist. Im Sinne des eben Dargelegten ist das Ergebnis aber nicht merkwürdig; denn das Manganatom hat ja tatsächlich außerhalb der „abgeschlossenen“ Konfiguration mit halbaufgefülltem Ni-

⁶¹⁾ Ztschr. Elektrochem. **39**, 597 [1933].

⁶²⁾ Naturwiss. **20**, 640 [1932].

veau zwei Elektronen, so daß zusammen mit den sechs Außenelektronen des Schwefels tatsächlich acht Elektronen zur Verfügung stehen.

b) Halogen-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen.

Während man sich noch vor wenigen Jahren mit der Chemie der Halogene, des Schwefels und des Stickstoffs verhältnismäßig wenig beschäftigt hat, ist in den letzten Jahren wieder ein starkes Interesse für die Verbindungen dieser Elemente wach geworden, wobei sehr interessante und wichtige Ergebnisse erzielt worden sind.

Halogenverbindungen. Bei einem Bericht über die Fortschritte der präparativen Chemie verdienen die meisterhaften Untersuchungen von *O. Ruff* über die Fluoride einen besonderen Ehrenplatz. *O. Ruff* hat aber selbst vor so kurzer Zeit in dieser Zeitschrift⁶³⁾ über seine neuesten Untersuchungen berichtet, daß der Referent sich damit begnügen muß, auf diese autoritative Darstellung hinzuweisen. Um dem mit der Materie weniger vertrauten Leser aber wenigstens einen Eindruck über die durch die *Ruffschen* Arbeiten allein auf dem Gebiete der Verbindungen der Halogene untereinander erzielten Fortschritte zu vermitteln, sei nachstehend eine Übersicht über die bisher bekannten Verbindungen gegeben, wobei die von *O. Ruff* im Laufe der letzten Jahre neu entdeckten Stoffe fett gedruckt sind.

Tabelle 4.

F ₂	ClF	BrF	—
—188,2°	—100,1°	+20°	—
—	Cl ₂	(BrCl)*	JCl
—	—34,7°	—	+100°
—	—	Br ₂	JBr
—	—	+58,8°	+116°
—	—	—	J ₂
—	—	—	+184,5°
—	ClF₃	BrF₃	(JF ₃ ?)**)
—	+12,1°	+127°	JCl ₃
—	—	—	subl.
—	—	BrF₅	JF₅
—	—	+40,5°	+97°
—	—	—	JF₇
—	—	—	+5,5°

*) Als stabile Verbindung nur im Gaszustande bekannt.

**) Bisher nur vermutet.

Die Gesetzmäßigkeiten, die sich hier bezüglich der Verbindungstypen (nur ungerade Valenzzahlen!) und der Abstufung vom Fluor zum Jod zeigen, sind ohne weiteres klar; es ist aber den Ausführungen von *O. Ruff* durchaus zuzustimmen, daß man bezüglich dieser Regelmäßigkeiten entweder gar keine Erklärungen geben oder nur Vermutungen äußern kann.

Sehr interessant ist der Verlauf der **Siedepunkte**, die in der vorstehenden Zusammenstellung ebenfalls eingetragen sind; zur Deutung der hier vorhandenen Gesetzmäßigkeiten könnte man folgendes anführen:

1. Die Verbindungen von dem Typus AB sieden durchweg bei Temperaturen, die zwischen denen der Halogene A₂ und B₂ liegen. Das ist ohne weiteres verständlich, da es sich dabei um Verbindungen mit typischen Atombindungen im Molekül handelt, die im Prinzip den Halogenen selbst sehr ähnlich sind. Eine nähere Betrachtung zeigt weiter, daß die Siedepunkte der Verbindungen immer näher beim Siedepunkt des höheren Halogens liegen als bei dem des niederen. Dieser Effekt ist beim ClF gering, beim BrF sehr deutlich. Er findet seine Er-

klärung darin, daß im BrF bereits erhebliche polare Gegensätze auftreten müssen, die ein Dipolmoment und damit ein Anwachsen der intermolekularen Kräfte bedingen werden.

F ₂	Δ	ClF	Δ	Cl ₂
—188°	88°	—100°	65°	—35°
F ₂		BrF		Br ₂
—188°	208°	+20°	39°	+59°

2. Die Verbindungen mit höherer Valenzzahl werden stärker polar sein als die Verbindungen AB. Insbesondere dürfte beim JF₇ der Übergang von der Atom- zur Ionenbindung schon weit fortgeschritten sein. Außerdem muß man wohl annehmen, daß die Verbindungen AB₃ und AB₅ pyramidal gebaut sind.

Dieser Schluß wird zum mindesten nahegelegt durch die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen von Sauerstoffkomplexsalzen. *Zachariasen*⁶⁴⁾ hat darauf hingewiesen, daß bei allen Komplexen, bei denen das Zentralatom nicht die höchste Wertigkeit — d. h. bei Annahme von Ionenbindung keine Edelgaskonfiguration — besitzt, das Zentralatom nicht in der Mitte des Sauerstoffpolyeders liegt. So haben (NO₃)²⁻, (CO₃)²⁻, (BO₃)²⁻ planare Struktur, (SO₃)²⁻, (ClO₃)⁻, (BrO₃)⁻ dagegen pyramidale.

Die beiden am Ende des vorletzten Abschnittes genannten Einflüsse (zunehmende Polarität und pyramidalen Bau) werden bei den Verbindungen mittlerer Wertigkeit zu nennenswerten Dipolmomenten bzw. zu beginnender Verzahnung der Moleküle führen. Dadurch werden die relativ hohen Siedepunkte von BrF₃, JCl₃ und JF₅ ohne weiteres verständlich.

3. Beim JF₇ macht sich schließlich ein dritter Einfluß geltend: die Umhüllung der Zentralpartikel durch die Liganden. Damit ist der für eine Verbindung mit so hohem Molekulargewicht ungewöhnlich niedrige Siedepunkt verständlich. Beim BrF₃ und ClF₃ dürften sowohl die unter 2) wie die unter 3) genannten Einflüsse eine Rolle spielen und sich zum Teil kompensieren.

Eine große Zahl von Untersuchungen beschäftigte sich in den letzten Jahren mit der Frage nach der Existenz eines Bromchlorids. Nach der thermischen Analyse existiert die Verbindung BrCl im festen Zustande nicht; deshalb gab man allgemein an, daß Brom und Chlor keine Verbindung miteinander eingehen. Das gilt jedoch nicht für den Gaszustand; vielmehr ist nach Untersuchungen von *H. Lux*⁶⁵⁾, *L. T. M. Gray* und *D. W. G. Style*⁶⁶⁾ und *W. Jost*⁶⁷⁾ BrCl in einem Gemisch von Brom- und Chlorgas in recht erheblicher Konzentration vorhanden. *W. Jost* konnte aus Absorptionsmessungen die Gleichgewichtskonstanten ermitteln und aus deren Temperaturabhängigkeit die Bildungswärme der gasförmigen Verbindung aus den gasförmigen Elementen zu 0,75 ± 0,5 kcal bestimmen. Nach *Lux* ist es möglich, das feste Bromchlorid durch Abschrecken als instabile, ockergelbe Masse zu erhalten; der Schmelzpunkt liegt dann bei —54°.

Oxyde des Broms waren im Gegensatz zum Chlor und Jod nicht bekannt. In der Berichtszeit sind auch hier Fortschritte erzielt worden. *B. Lewis* und *H. J. Schumacher*⁶⁸⁾ konnten aus Brom und Ozon ein festes Oxyd der Bruttozusammensetzung Br₂O₃ erhalten, das bei Zimmertemperatur nur bei Gegenwart von Ozon, bei —80° auch ohne dieses tagelang beständig ist. In Wasser löst

⁶⁴⁾ Physical. Rev. (2) 40, 914 [1932].

⁶⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1156 [1930].

⁶⁶⁾ Proceed. Roy. Soc. 126, 603 [1930].

⁶⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. A 153, 143 [1931].

⁶⁸⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 182, 182 [1929].

⁶³⁾ Angew. Chem. 46, 739 [1933].

es sich ohne Zersetzung. Ferner bildet sich nach *E. Zintl* und *G. Rienücker*⁶⁹⁾ bei der Einwirkung von Brom auf geeignet dargestelltes Quecksilberoxyd bei 50 bis 60° in geringen Mengen ein Bromoxyd, vermutlich der Zusammensetzung Br_2O . Es ist schwerer flüchtig als Brom und zerfällt schon bei 0° verhältnismäßig rasch.

Daß auch die bisher unbekannten Fluor-Sauerstoff-Verbindungen — und zwar OF_2 und O_2F_2 bzw. OF — entdeckt worden sind, ergibt sich aus dem erwähnten Bericht von *O. Ruff*. Auch Fluor-Sauerstoff-Säuren bzw. Salze von ihnen sind gefunden worden. Nach *L. M. Dennis* und *E. G. Rochow*⁷⁰⁾ bildet sich bei der Einwirkung von Fluor auf 50%ige Kaliumhydroxydlösung bei -20° neben Kaliumfluorid eine Lösung, die verhältnismäßig beständig ist und aus Kaliumjodid Jod frei macht, also offenbar HFO oder wahrscheinlicher HFO_3 enthält. Neuerdings⁷¹⁾ gelang es den Autoren, elektrolytisch ein fast reines AgFO_3 herzustellen.

In der Fluorchemie sind aber nicht nur neue Gebiete erschlossen worden, es sind auch die schon bekannten Fluoride, namentlich die leicht flüchtigen Verbindungen, nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden. Besonders zahlreich sind die Arbeiten über Fluorwasserstoff; für die Untersuchung dieses Stoffes war die Beobachtung von *Fredenhagen*⁷²⁾, daß völlig wasserfreier Fluorwasserstoff Quarz nicht angreift, von sehr großer Bedeutung. So sind im Institut von *Fredenhagen* zahlreiche Beobachtungen über das Verhalten von Fluorwasserstoff als Lösungsmittel gemacht, auf die im Teil II zurückzukommen sein wird. Außerdem ist eine Reihe von Daten über Dampfdichten, Verdampfungswärmen usw. ermittelt worden. Die Dichte- und Wärmeausdehnung von festem Fluorwasserstoff wurde von *L. Le Boucher* und *W. Fischer*⁷³⁾ gemessen; die Dichte im flüssigen Zustande und die Oberflächenspannung bestimmten *J. H. Simons* und *J. W. Bouknight*⁷⁴⁾. Bei diesen Messungen kommt die auch sonst vorhandene Ähnlichkeit zwischen HF und H_2O zur Geltung; denn auch beim Fluorwasserstoff herrscht in verschiedener Beziehung ein ungewöhnliches Verhalten, indem wie beim Wasser sonst gültige Regeln versagen. In sehr hübscher Weise haben *P. A. Bond* und *D. A. Williams*⁷⁵⁾ die kritische Temperatur des Fluorwasserstoffs bestimmt. Sie füllten ihn dazu in ein Röhrchen aus Monelmetall, das in geneigter Stellung durch einen Platindraht so mit einer Waage verbunden war, daß oberhalb der kritischen Temperatur — wenn also nur eine homogene Phase vorlag — Gleichgewicht herrschte. Ließ man jetzt abkühlen, so bildete sich bei der kritischen Temperatur Flüssigkeit, die sich an der tiefsten Stelle ansammelte, so daß die Waage ausschlug. Die kritische Temperatur beträgt 230° .

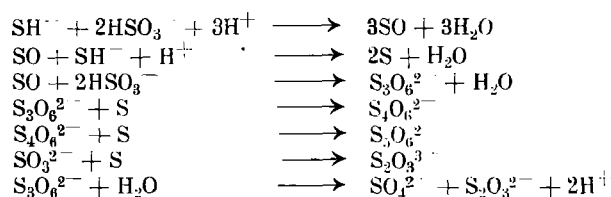
Auch über andere flüchtige Fluoride ist viel gearbeitet worden; von *Ruff* und Mitarbeitern, *Schumb* und *Gamble*, *W. Fischer* und *Le Boucher*, *Klemm* und *Henkel*, *Pohland* u. a. sind Dichten im flüssigen und festen Zustande, Schmelzpunkte, Dampfdrucke usw. gemessen worden; *Klemm* und *Henkel* bestimmten auch das Brechungsvermögen gasförmiger Fluoride. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Die wichtigen Versuche, die Molekülstruktur von Fluoriden mit Elektronenstrahlen zu bestimmen, werden ebenso wie

die Thermochemie der Fluoride im II. Teil besprochen werden.

Schwefelverbindungen. In der Reihe der Oxyde des Schwefels fehlte bisher neben dem Trioxyd und Dioxyd das Monoxyd SO . Allerdings lagen bereits zwei Untersuchungsreihen vor, die auf eine Existenz dieses Stoffes hinwiesen. Zunächst die Bandenspektren; dem Spektroskopiker ist SO durchaus bekannt, man kennt bereits viele Einzelheiten des Spektrums. Das sagt bezüglich der Darstellbarkeit noch nicht viel; denn in den Spektren treten ja bekanntlich eine Unzahl von Verbindungen auf, die präparativ nicht gewonnen werden können.

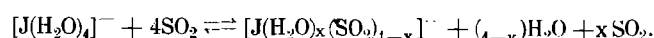
Ferner ließen Arbeiten von *F. Foerster* und Mitarbeitern ebenfalls auf eine vorübergehende Bildung von SO schließen. *Foerster* hat seit längerer Zeit an der Aufklärung der chemischen Vorgänge gearbeitet, die sich bei der Umsetzung von Sulfid- und Sulfidverbindungen abspielen.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeiten, die durch den Tod von *F. Foerster* unterbrochen worden sind, sei einiges angeführt^{76a)}. Im Anschluß an frühere Arbeiten untersuchten *F. Foerster* und *O. Schmitt*⁷⁶⁾ quantitativ die Einwirkung von H_2S auf KHSO_3 -Lösung; es entstehen dabei Thiosulfat, Sulfat, Schwefel und alle Polythionate. Aus diesen Untersuchungen glaubten die Autoren auf die Existenz eines Zwischenproduktes SO gemäß folgenden Umsetzungsgleichungen schließen zu müssen:



Im Zusammenhang mit diesem Reaktionsschema untersuchten *F. Foerster* und *H. Stühmer*⁷⁷⁾ die katalytische Pentathionatbildung aus Thiosulfat und Salzsäure bei Gegenwart von Arsenik. Hierbei wurde die Bildung eines komplexen Ions $[\text{As}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$ nachgewiesen, dessen Salze isoliert werden konnten und das bei seiner Zersetzung Pentathionat liefert; auch hierbei nahmen die Autoren wieder die vorübergehende Bildung von SO an.

Daß bei solchen Vorgängen Komplexionen die eigentlichen Träger der Reaktion sind, ergibt sich auch aus Untersuchungen von *F. Foerster* und *E. Gruner*⁷⁸⁾ über die katalytische Zersetzung der schwefligen Säure durch Einwirkung von Jodionen. Hier ist die Bildung eines komplexen Ions⁷⁹⁾ zwischen J^- und SO_2 abhängig von der H^+ - und SO_2 -Konzentration:



Die Reaktion spielt sich je nach Art des gebildeten Komplexions innerhalb desselben ab; wieder wurde als Zwischenprodukt SO angenommen.

Die Darstellung dieses hypothetischen Schwefelmonoxyds glückte dann in neuester Zeit *P. W. Schenk*⁸⁰⁾. Wesentlich war, daß die Kenntnis des Bandenspektrums gestattete, den analytischen Nachweis mit Sicherheit durchzuführen. SO entsteht bei der Einwir-

^{76a)} Auf die Arbeiten anderer Autoren auf diesem Gebiet kann hier nicht eingegangen werden.

⁷⁶⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **209**, 145 [1932].

⁷⁷⁾ Ebenda **206**, 1 [1932].

⁷⁸⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **203**, 245 [1932].

⁷⁹⁾ Verschiedene Salze des Ions $[\text{J}(\text{SO}_2)_4]^-$ stellten bereits früher *F. Foerster* u. *R. Vogel*, ebenda **155**, 179 [1926], her.

⁸⁰⁾ Ebenda **211**, 150 [1933]; **214**, 33 [1933]; **215**, 113 [1933]; Ztschr. Elektrochem. **39**, 594 [1933]; vgl. auch diese Ztschr. **46**, 390 [1933].

⁶⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1098 [1930].

⁷⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 832 [1932].

⁷¹⁾ Ebenda **55**, 2431 [1933].

⁷²⁾ Ztschr. Elektrochem. **37**, 684 [1931].

⁷³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **207**, 61 [1932].

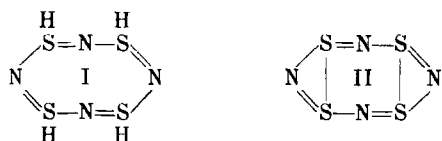
⁷⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 129 [1932].

⁷⁵⁾ Ebenda **53**, 34 [1931].

kung elektrischer Entladungen auf Schwefeldioxyd, in besonders guter Ausbeute dann, wenn gleichzeitig Schwefeldampf vorhanden ist. Das Gas ist bei Zimmertemperatur ziemlich beständig, auch gegen Sauerstoff; bei höheren Temperaturen und unter der Einwirkung von Funken zerfällt es schnell. Es ist möglich, das Gas bis zu einem Druck von 40 mm zu konzentrieren — als Kompressionspumpe verwendet *Schenk* in sehr hübscher Weise eine Fußballblase, da Metalle das Gas zersetzen —, bei noch höheren Drucken zerfällt es unter Schwefelabscheidung. Schwefelmonoxyd läßt sich zu einem orangefarbenen festen Stoff kondensieren; dabei scheint aber gleichzeitig Polymerisation einzutreten, denn das Kondensat zersetzt sich beim Erwärmen vollständig in $\text{SO}_2 + \text{S}$; SO tritt nicht wieder auf. Dem entspricht, daß das Kondensat und das Gas ganz verschiedene Reaktionen geben. Das erstere reagiert gegen Lauge als Anhydrid der Thioschwefelsäure, das SO-Gas hingegen gibt mit Alkali eine Lösung, die *Schenk* wegen ihrer reduzierenden Eigenschaften als eine Lösung von Sulfoxylat bzw. Hyposulfit anspricht. Schwefelmonoxyd kann auch auf andere Weise gewonnen werden, z. B. entsteht es bei der Reaktion von gasförmigem Thionylchlorid mit verschiedenen Metallen; ebenso läßt es sich bei der Verbrennung von Schwefel nachweisen. Dagegen entsteht es in spektroskopisch nachweisbaren Mengen im Gasraum nicht bei folgenden Reaktionen: dem Zerfall von hyposchwefliger Säure, von Thioschwefelsäure und von $\text{S}_2\text{O}_3^{81)}$, der thermischen Dissoziation von SO_2 und der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 . Der letztgenannte Befund führt im Zusammenhang mit der enormen Empfindlichkeit des SO gegen Wasser zu Bedenken gegen die Richtigkeit der *Foersterschen* Formulierungen; wenn SO wirklich als Zwischenprodukt auftritt, so kann es nur ganz kurzlebig sein.

Die weitere Erforschung des Schwefelmonoxyds wird sicher noch viel Interessantes bringen; seine Entdeckung ist eines der schönsten Ergebnisse der anorganischen Forschung in der Berichtszeit.

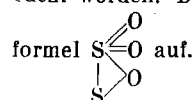
Stickstoffverbindungen. Hier wären zunächst einige Untersuchungen zu erwähnen, die an alte Problemstellungen anknüpfen. *A. Meuwesen*⁸²⁾ beschäftigte sich in einer Reihe von Arbeiten mit dem schon oft untersuchten Schwefelstickstoff. Es gelang ihm, eine Verbindung $(\text{HSN})_4$ herzustellen, der die Konstitution I zukommen dürfte. Dementsprechend erteilt *Meuwesen* dem Schwefelstickstoff die Konstitution II



Eine röntgenographische Untersuchung dieser beiden Stoffe führten *M. Jaeger* und *J. W. Zanstra*⁸³⁾ durch.

Einen oft gesuchten und unrein wohl schon gelegentlich dargestellten Stoff konnten *H. J. Schumacher* und *G. Sprenger*⁸⁴⁾ rein gewinnen: das Nitrylchlorid NO_2Cl . Sie synthetisierten es aus Nitrosylchlorid und

⁸¹⁾ Dieser interessante Stoff ist kürzlich von *L. Wöhler* u. *O. Wegwitz* (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **213**, 129 [1933]) untersucht worden. Diese Autoren stellen für ihn die Konstitutions-



⁸²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1959 [1929]; **64**, 2301 [1931].

⁸³⁾ Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **34**, 782 [1932].

⁸⁴⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **182**, 139 [1929].

Ozon. Nitrylchlorid ist ein farbloses Gas, das oberhalb 120° mit meßbarer Geschwindigkeit zerfällt.

Schließlich sei noch auf ein sehr merkwürdiges Produkt der Zusammensetzung $(\text{HNO})_n$ hingewiesen, das *P. Harteck*⁸⁵⁾ bei der Einwirkung von Wasserstoffatomen auf Stickoxyd fand. Hierbei bildet sich in mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen ein hellgelber Überzug der genannten Zusammensetzung, der sehr leicht explodiert. Die Substanz liefert bei der thermischen Zersetzung zum Teil $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, zum Teil untersalpetrige Säure und Nitramid. *E. Zintl* und *A. Harder*⁸⁶⁾ weisen im Anschluß darauf hin, daß eine aus $\text{NO} + \text{Na}$ in flüssigem Ammoniak entstehende Verbindung der Zusammensetzung $(\text{NaNO})_x$, die erstmalig von *Joannis* hergestellt und von ihm irrtümlicherweise als Hyponitrit beschrieben worden ist, nach ihren eigenen Untersuchungen sicher von Natriumhyponitrit verschieden ist. Die Konstitution dieses Nitrosylnatriums ist noch nicht bekannt.

Ähnliche unbeständige Verbindungen wie das $(\text{HNO})_x$ hat *Harteck* auch in anderen Fällen erhalten. So fand er gemeinsam mit *Geib*⁸⁷⁾ eine neue Form des H_2O_2 , die sich bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Sauerstoff mit flüssiger Luft ausfrieren läßt. Über die Einwirkung von H-Atomen auf Metalle vgl. Teil II.

c) Carbonylverbindungen, Organo-Chromverbindungen.

Carbonylverbindungen. Die Carbonylverbindungen, die man in der Reihe Calcium-Zink beim Ni, Co, Fe und Cr, nicht aber beim Mangan kennt, waren früher in der Systematik der chemischen Verbindungen nicht unterzubringen. Ihre Deutung macht heute keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr, wie bereits früher vom Referenten in dieser Zeitschrift⁸⁸⁾ besprochen worden ist. Von den zahlreichen Untersuchungen über Carbonylverbindungen sind besonders die von *Manchot* und *Hieber* hervorzuheben. Da die Untersuchungen *Manchots* vor kurzem in dem Referat von *H. Schmid* in dieser Zeitschrift⁸⁹⁾ behandelt sind, sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von *W. Hieber* etwas ausführlicher eingegangen. Diese haben ergeben, daß die Carbonylgruppen durch die verschiedenartigsten Substituenten ersetzt werden können⁹⁰⁾. Die so erhaltenen Produkte lassen sich in mehrere Gruppen einteilen. Die erste umfaßt die amin- bzw. alkoholsubstituierten Carbonyle von Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Kobalt und Nickel; als Beispiele seien genannt: $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Pyr}_3$; $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{en}_2$; $\text{Ni}_2(\text{CO})_8\text{Pyr}_2$. Besonders bemerkenswert sind die Reaktionen dieser Stoffe in saurer Lösung, bei denen reine Carbonyle höheren CO-Gehalts neben Metallsalz und Wasserstoff entstehen; beim Eisen bildet sich dabei auch die sehr merkwürdige Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ (s. u.). Eine zweite Klasse bilden die Carbonylhalogenide, besonders des Eisens⁹¹⁾, bei denen CO durch Halogen ersetzt ist. Hierbei sind sämtliche Übergangsformen mit ein bis fünf CO-Gruppen pro Eisenatom bekannt geworden. Besonders hervorzuheben sind die aus Eisenpentacarbonyl und Halogen direkt synthetisierbaren Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hal}_2$, exotherme Verbindungen mit Atombindung zwischen Halogen und Metall, die zu mannigfachen Reaktionen befähigt sind.

Die Reaktionsfähigkeit der Metallcarbonyle ist damit nicht erschöpft; das koordinativ gebundene CO ist viel-

⁸⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 423 [1933].

⁸⁶⁾ Ebenda **66**, 760 [1933].

⁸⁷⁾ Ebenda **65**, 1551 [1932].

⁸⁸⁾ Vgl. *W. Klemm*, Ztschr. angew. Chem. **44**, 255 [1931].

⁸⁹⁾ Ebenda **46**, 693 [1933].

⁹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **204**, 145 [1932]; Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1082, 1090 [1932].

⁹¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **190**, 193, 215 [1930].

mehr durch besonders leichte Oxydierbarkeit ausgezeichnet. So bildet sich in alkalischen Medien Carbonat und „Eisencarbonyl-Wasserstoff“⁹²⁾: $\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-}$ ⁹³⁾. In verschiedener Beziehung erweist sich dieser den reinen Carbonylen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ recht ähnlich⁹⁴⁾; das wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Gruppe FeH_2 als „Pseudo-Nickelatom“ fungiert, d. h. daß die Wasserstoffatome völlig in den Elektronenverband des Fe-Atoms bzw. der Gruppe $\text{Fe}(\text{CO})_4$ eingebaut sind. In chemischer Hinsicht wird der Carbonylwasserstoff durch sein Reduktionsvermögen charakterisiert, ebenso durch die Fähigkeit der Salzbildung mit organischen Basen⁹⁴⁾ und seiner Selbstzersetzung nach:



Referent hat früher⁹⁵⁾ darauf hingewiesen, daß bei den Carbonylverbindungen die Bindung durch eine Zwischenelektronenschicht erfolgt, in der bei den stabilen Verbindungen meist 18 Elektronen vorhanden sind. Das ist auch beim Eisencarbonylwasserstoff der Fall. Die Tendenz, diese Zwischenschicht mit 18 Elektronen zu bilden, ist auch deutlich bei den stickoxydsubstituierten Metallcarbonylen des Fe und Co⁹⁶⁾, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$, die durch Einwirkung von NO auf die reaktionsfähigen polymeren Tetracarbonyle des Fe und Co entstehen. Die Einführung des NO in die Nickel-Carbonyl-Struktur hebt die Symmetrie des Moleküls auf, so daß in der Reihe $\text{Ni}(\text{CO}) \rightarrow \text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO}) \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ zunehmende Dipolmomente auftreten, was sich in verschiedenen Eigenschaften deutlich ausdrückt. Das NO ist mit drei Elektronen an der Bindung mit dem Metallatom beteiligt, das CO nur mit zwei; es ist daher verständlich, daß das NO nicht mehr substituierbar ist. Man erhält z. B. vom $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ die CO-freien Derivate $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Amin}$, mit Jod $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{J}$.

Bei weitem die zahlreichsten Reaktionen gibt das Eisenpentacarbonyl; darin liegt jedoch kein prinzipieller Gegensatz zu den anderen Carbonylen. Es ist dies vielmehr darin begründet, daß das Eisen valenzmäßig maximal 5 CO-Gruppen bindet, aber die Koordinationszahlen 4 und 6 besitzt, während bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe und beim Nickelcarbonyl die Zahl der maximal gebundenen CO-Gruppen (6 bzw. 4) mit der Koordinationszahl zusammenfällt.

⁹²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **204**, 146, 165 [1932].

⁹³⁾ Ebenda **212**, 145 [1933].

⁹⁴⁾ Vgl. dazu auch F. Feigl u. P. Krumholz, ebenda **215**, 242 [1933].

⁹⁵⁾ W. Klemm, Ztschr. angew. Chem. **44**, 255 [1931].

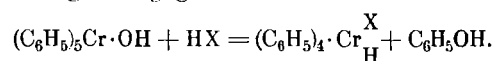
⁹⁶⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **208**, 238 [1932]; **211**, 132 [1933] sowie F. Reiff, ebenda **202**, 375 [1931].

Organo-Chromverbindungen. Diese Verbindungen zeigen mit den Carbonylverbindungen manches Verwandte. Ihre eingehende Untersuchung verdankt man F. Hein⁹⁷⁾. Sie bilden sich aus Chromsalzen⁹⁸⁾ und Grignardverbindungen; dabei entstehen nebeneinander Derivate verschiedener Wertigkeitsstufen des Chroms (3, 4, 5, 6), z. B. nach $4\text{CrCl}_3 + 5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{MgBr} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CrBr} + 3\text{CrCl}_2 + \dots$

Das CrCl_2 reagiert unter Disproportionierung weiter, wobei neben Phenylchromverbindungen gleicher Art noch Derivate des einwertigen Chroms entstehen, die an der sofortigen H_2 -Entwicklung mit Wasser bzw. Natriumacetatlösung erkannt werden.

Die chloroformlöslichen, durch Äther fällbaren Polyphenylchromhaloide liefern in Alkohol mit Mercurisalzen schwerlösliche Komplexsalze wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CrBr} \cdot \text{HgCl}_2$, aus denen sich mit KOH die Basen gewinnen lassen, von denen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CrOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ die wichtigste ist; während sich diese Base in Wasser wenig löst, sind Tetra- und Triphenylchromhydroxyd sehr leicht löslich und erweisen sich als sehr starke Basen, die den Alkalihydroxyden vergleichbar sind.

Die Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds verläuft sehr eigenartig gemäß:



Die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}^{\text{X}}_{\text{H}}$ steht in enger Beziehung zu dem Hieberschen Eisencarbonylwasserstoff. Der am $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}^{\text{X}}_{\text{H}}$ verbleibende Wasserstoff reduziert Methylenblau und läßt sich auch partiell abpumpen. Umgekehrt kann man mittels Palladium wieder Wasserstoff anlagern, ohne daß sich die Eigenschaften der Tetraphenylchromsalze, wie Farbe, Schmelzpunkt usw., wesentlich ändern.

Bei der Elektrolyse des Tetra- und Triphenylchromjodids in flüssigem Ammoniak entstehen Verbindungen von Radikalcharakter, die nur noch Chrom und Phenyl enthalten; z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}$. Diese setzen sich — wie die Alkalimetalle — mit Wasser zu den entsprechenden Basen um. Eine analoge Reaktion ist von anderen Organo-Verbindungen nicht bekannt.

Schon diese kurze Übersicht zeigt, daß in diesen Verbindungen ein sehr interessantes, experimentell allerdings wegen der Empfindlichkeit der Stoffe nicht sehr bequemes Gebiet erschlossen ist, das, ebenso wie die Carbonylverbindungen, sicher noch sehr wertvolle allgemeine Erkenntnisse bringen wird. [134.]

⁹⁷⁾ Zusammenfassung Journ. prakt. Chem. **132**, 59 [1931].

⁹⁸⁾ Im allgemeinen tritt die Reaktion nur mit Nicht-elektrolyten ein; vgl. dazu F. Hein, Angew. Chem. **46**, 747 [1933].

Die Kupferprobe zur Unterscheidung von gesunden und abgebauten Kartoffeln.

Von Prof. Dr. H. BECHHOLD, Prof. Dr. WALTHER GERLACH und Dr. F. ERBE. (Eingeg. 27. Oktober 1933.)

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität München und dem Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M.)

Einleitung.

In den „Arbeiten der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft“ (Bd. 20, Heft 2) veröffentlichten Bechhold und Erbe eine „Studie über die Kolloidstruktur der Kartoffel“, in der sie eine Methode beschrieben, durch die es ermöglicht wird, gesunde Kartoffelsorten von abgebauten zu unterscheiden¹⁾. Sie be-

¹⁾ Die Anregung zum Studium dieser Fragen, das in Gemeinschaft mit der „Biologischen Reichsanstalt f. Land- u. Forstwirtschaft“ (Berlin-Dahlem) vorgenommen wurde, ging aus von Reg.-Rat Dr. Merckenslager, dem Leiter des Botanischen Laboratoriums der Biologischen Reichsanstalt. Vgl. auch Trümpener, Fortschritte der Kartoffelchemie, diese Ztschr. **46**, 551 [1933].

steht darin, daß ein Kupferblech in die Kartoffel gesteckt wird, für etwa 8 h in dem Brutschrank bei 37° verbleibt und dann etwa 16 h bei Zimmertemperatur (etwa 20° C) belassen wird. Schneidet man nach dieser Zeit die Kartoffel auseinander, so zeigt die gesunde Kartoffel vom Kupferblech ausgehend eine breite dunkelbraune bis schwarze Zone (Abb. 1), während die abgebaute Knolle entweder keine oder eine nur ganz schmale, schwach verfärbte Zone aufweist (Abb. 2).

Die Probe wurde bisher an verschiedenen Sorten und etwa 580 Knollen angestellt²⁾. Mit wenigen Aus-

²⁾ Siehe folgende Seite.