

Anomale Wertigkeiten

Von Prof. Dr. WILHELM KLEMM, Münster. Anorg.-Chemisches Institut der Universität Münster

Durch präparative Arbeiten der letzten Jahrzehnte ist bei verschiedenen Elementen das Auftreten von Oxydationsstufen festgestellt worden, die man bisher nicht kannte oder zum mindesten nicht beachtet hatte. Es wird über die wichtigsten Ergebnisse für die Elemente Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Alkali- und Erdalkalimetalle, B, Al, Si berichtet. Besondere Probleme bieten auch die negativen Ladungen einzelner Elementgruppen.

Das Schwergewicht der anorganisch-chemischen Forschung hat sich in den letzten Jahrzehnten von der präparativen Arbeit zur Messung verlagert. Physikalisch-chemische Methoden der verschiedensten Art werden zur Lösung von wissenschaftlichen und technischen Problemen bei fast allen Stoffklassen herangezogen und haben sich als unentbehrlich erwiesen. Der Kunst des präparativen Arbeitens ist dabei vielfach in erster Linie die Aufgabe gestellt, die für eine Messung bestimmten Stoffe in möglichst hohem Reinheitsgrade herzustellen, was freilich auch bei längst bekannten Stoffen oft große Anforderungen an das Können und die Kritik des Bearbeiters stellt.

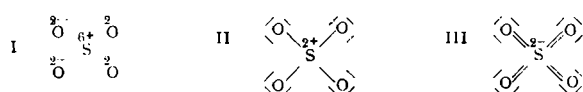
Doch ist neben dieser mehr messenden Arbeitsrichtung auch der Teil der präparativen Chemie, der es sich zur Aufgabe stellt, neue Stoffe herzustellen, in der anorganisch-chemischen Forschung durchaus nicht eingeschlafen. Die gelegentlich geäußerte Meinung, es gäbe auf dem Gebiet der anorganischen Chemie kaum noch präparative Aufgaben, die wirklich zu neuen unerwarteten Ergebnissen führen, schießt sicherlich weit über das Ziel hinaus. Es sei allein an die große Entwicklung des Gebietes der Carbonyle und Nitrosyle (W. Hieber) oder der neuartigen Silicium-Verbindungen (R. Schwarz) erinnert, um an zwei Beispielen auf sehr erhebliche Fortschritte präparativer Art hinzuweisen. Die folgenden Ausführungen sollen in einer gedrängten Übersicht, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht, darlegen, wie sich das Bild, das wir über das Auftreten verschiedener „Wertigkeiten“ bei einigen ausgewählten Elementgruppen haben, auf Grund neuerer, vorwiegend präparativer Arbeiten geändert hat.

Vorbemerkungen

Wenn wir als Überschrift der vorliegenden Übersicht die Bezeichnung „Wertigkeiten“ gewählt haben, so sollte damit an eine alteingeführte Bezeichnung angeknüpft werden, die früher jedem Chemiker eindeutig und klar erschien. Die Ausbildung speziellerer Vorstellungen über die chemische Bindung hat jedoch dazu geführt, daß dieser Begriff mehrdeutig geworden ist. Wir haben zum mindesten zu unterscheiden: die Oxydationsstufe auf der einen, die Bindigkeit auf der anderen Seite. Von der Bindigkeit, der Zahl der Atombindungen, die von einem Atom ausgehen, soll hier nicht die Rede sein, sondern nur von der Oxydationsstufe, wie man sie nach der üblichen, groben Schematisierung erhält (also drei für Al im AlCl_3 , sieben für Mangan im KMnO_4). Wir benutzen daher zur Vermeidung von Mißverständnissen im folgenden die Bezeichnung „Wertigkeit“ nicht und sprechen stets von „Oxydationsstufen“.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß man mit der Angabe einer „Oxydationsstufe“ nicht ohne weiteres den Ladungszustand der in Frage kommenden Atome erhält. Dies wäre nur dann der Fall, wenn es Gitter gäbe, die hundertprozentig aus Ionen aufgebaut wären. Solche gibt es angenähert, z. B. in typischen „Ionengittern“ wie NaCl. Aber selbst hier dürfte bereits ein gewisser Anteil von Atombindungen vorhanden sein; freilich entbehrt die Angabe von L. Pauling¹⁾, daß ein Stoff wie CsF ~50% Atombindungen besitzt, jeder stichhaltigen Grundlage.

Anders als bei derartigen „Ionengittern“ liegen die Verhältnisse aber in Komplexen wie SO_4^{2-} . Sicher kennt man hier nur die Ladung des Gesamtkomplexes; über die Aufteilung der Ladungen im Innern des Komplexes kann man sehr wenig aussagen. Zwischen den drei Grenzformulierungen I, II und III mit den Ladungsstufen 6+, 2+ und 2- des Schwe-



fels kann man z. Zt. noch nicht unterscheiden; vermutlich sind alle drei mit einem gewissen Anteil am Aufbau des Komplexes beteiligt. Dazu kommt, daß durch Polarisationswirkungen die wirkliche Ladungsvertei-

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1948, 1461.

lung sich weit von der durch ein solches Schema beschriebenen entfernen kann. So müßte, um ein anderes Beispiel zu nennen, das CO nach der Elektronenformel $\text{C} \equiv \text{O}$ ein sehr großes Dipolmoment besitzen; in Wirklichkeit ist dieses fast Null.

Ganz bedeutungslos wird die Frage nach dem Ladungszustand in Verbindungen, die aus Elementen sehr ähnlicher Elektronegativität zusammengesetzt sind, etwa in CH_4 , B_2H_6 oder F_2O ; hier kann man oft nicht einmal mit Sicherheit ansagen, ob etwa der Wasserstoff oder der Sauerstoff etwas mehr positiv oder negativ geladen ist. Auch bei Carbonylen und Durchdringungskomplexen wie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ist die Frage der Ladungsverteilung in keiner Weise sicher zu beantworten. Ganz problematisch wird sie bei den Nitrosylen; hierauf wird später noch kurz eingegangen werden.

Eine besondere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß in einer Verbindung mehrere Ladungsstufen des gleichen Elements nebeneinander vorhanden sein können. Für Mangan(III)-oxyd Mn_2O_3 z. B. würde man zunächst Mn^{3+} -Ionen annehmen; dies um so mehr, als die Existenz von Mangan der Oxydationsstufe 3 durch zahlreiche Untersuchungen von J. Meyer sicher nachgewiesen ist. Für Mn_2O_3 ist das jedoch kaum richtig. Bild 1 zeigt den Gang

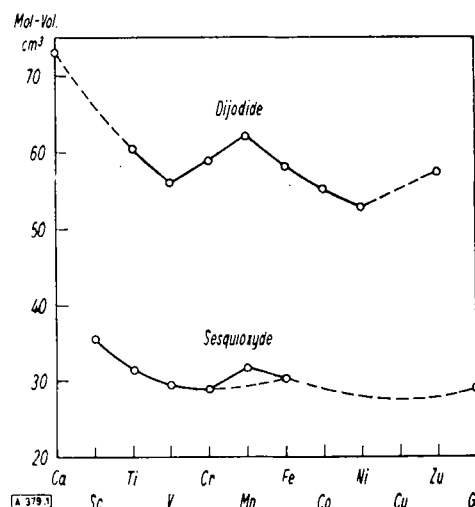


Bild 1
Umlauf der Molekular-Volumina der Dijodide und Sesquioxide

einiger Mol-Volumina. Bei den Dijodiden mit Me^{2+} -Ionen findet sich ein deutliches Maximum beim MnJ_2 , was mit der Halbbesetzung des 3d-Elektronen-Niveaus beim Mn^{2+} (bzw. Fe^{3+} , bzw. Co^{4+})²⁾ und dem dadurch bedingten Wegfall starker Mn-Mn-Bindungen (Antiferromagnetismus) zusammenhängt³⁾. Ein entsprechendes Maximum liegt bei den Monoxyden beim MnO . Demnach sollte bei den Sesquioxiden das Fe_2O_3 einen Maximalwert des Molvolumens besitzen. Das ist jedoch nicht der Fall, das Maximum liegt beim Mn_2O_3 ; auch besitzt Mn_2O_3 ein anderes Gitter als Cr_2O_3 und Fe_2O_3 . Eine Erklärung ist unter der Annahme von Mn^{3+} -Ionen kaum zu geben; sie ergibt sich aber zwanglos, wenn man annimmt, daß Mn^{2+} - und Mn^{4+} -Ionen im Gitter nebeneinander vorliegen: die Mn^{2+} -Ionen haben wenig Neigung, mit den Mn^{4+} -Ionen die das Volumen verkleinernden Mn—Mn-Bindungen zu bilden, und die Mn^{4+} -Ionen sind im Mittel zu weit voneinander entfernt, als daß zwischen ihnen solche Bindungen möglich wären. Es ist daher anzunehmen, daß Mangan-Ionen verschiedener Ladung im Gitter vorliegen, und daß man aus der Formel Mn_2O_3 nicht auf die Anwesenheit von Mn^{3+} -Ionen schließen darf. Ähnliches kann man für MnF_3 aus der Temperatur-Abhängigkeit der

²⁾ Vgl. dazu W. Biltz u. W. Klemm, Z. Elektrochem. 39, 597 [1933].

³⁾ Näheres s. W. Klemm, Naturwiss. 37, 150 [1950].

Suszeptibilität³⁾ und für $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus der Anisotropie der Suszeptibilität⁴⁾ ableiten.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei den Verbindungen des Antimons der Oxydationsstufe vier wie Sb_2O_4 , $\text{Cs}_2[\text{SbCl}_6]$ usw. vor, bei denen wohl als sichergestellt anzunehmen ist, daß Sb^{5+} - und Sb^{6+} -Ionen nebeneinander vorhanden sind⁵⁾.

Auch bei den Gallium(II)- und Indium(II)-Verbindungen dürften nicht Me^{2+} , sondern Me^{1+} - und Me^{3+} -Ionen vorliegen. Die früher auf Grund des magnetischen Verhaltens geäußerte Annahme⁶⁾, daß es sich um Ga_2^{4+} - bzw. In_2^{4+} -Ionen handelt, ist mit der Ähnlichkeit von In(II)- und Sn(II)-Verbindungen (InCl_2 und SnCl_2 haben fast die gleichen thermischen Eigenschaften und geben ein ganz ähnliches Röntgendiagramm⁷⁾) nicht vereinbar.

Ein interessanter Fall liegt auch beim festen Titan(III)-chlorid vor, bei dem sich die Ti^{3+} -Ionen mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße in Ti^{2+} - und Ti^{4+} -Ionen disproportionieren, wie sich aus dem magnetischen Verhalten ableiten läßt⁸⁾.

Aus den vorstehend angeführten Beispielen ergibt sich, daß man mit Aussagen über den Ladungszustand auf Grund der stöchiometrischen Zusammensetzung vorsichtig sein muß, ganz abgesehen von dem soeben besprochenen Einfluß eines teilweisen Überganges von der Ionen- zur Atombindung.

Die Übergangselemente Sc—Cu

Diese Reihe von Elementen ist bekanntlich dadurch ausgezeichnet, daß stark wechselnde Oxydationsstufen auftreten. Stellt man diese nach dem Stande zusammen, wie er vor etwa zwei bis drei Jahrzehnten vorlag, so ergibt sich Bild 2⁹⁾. Man erkennt,

Oxydationsstufe	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
7					•					
6				•	•	•				
5			•							
4		•	•	•	•	•	•	•	•	•
3	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
2		•	•	•	•	•	•	•	•	•
1									•	

Bild 2
Verteilung der Oxydationsstufen bei den Übergangselementen. Stand etwa 1920

daß eine ganze Reihe von Lücken vorlag, und es fragt sich, ob diese Lücken inzwischen aufgefüllt worden sind. Das ist in der Tat in den meisten Fällen erfolgt; nur in wenigen Fällen haben entsprechende Versuche noch nicht zu einem Ergebnis geführt. Wir besprechen im folgenden die einzelnen Elemente gesondert.

Scandium

In Anbetracht der Reichhaltigkeit der Titan-Chemie ist es auffallend, daß man vom Scandium bisher nur Verbindungen der Oxydationsstufe 3 kennt. Versuche, an denen auch wir uns beteiligt haben, Verbindungen niedriger Oxydationsstufen herzustellen, haben bisher noch nicht zu einem sicheren Erfolg geführt. Wir haben neuerdings solche Versuche wieder aufgenommen und möchten daher an dieser Stelle auf diesen Fragenkomplex nicht eingehen.

Titan und Vanadin

Titan-Verbindungen der Oxydationsstufen 2, 3 und 4 und Vanadin-Verbindungen der Stufen 2, 3, 4 und 5 sind sicher nachgewiesen. Die Frage ist, ob es Verbindungen mit Ti^{1+} - bzw. V^{1+} -

Ionen gibt. Einen Hinweis hierauf fanden W. Biltz, P. Ehrlich und K. Meisel¹⁰⁾ bei der Untersuchung des Systems Ti/S. Schwefelarme Präparate verflüchtigten sich bei ca. 1000° ziemlich leicht, wobei ein Optimum der Verflüchtigung etwa bei Ti_2S lag. Es entstanden dabei je nach der Zusammensetzung etwas verschiedene Sublimat, die schwefelhaltig waren. Es ist zwar noch nicht bewiesen, erscheint aber möglich, daß dabei die Bildung eines leichtflüchtigen Subsulfides, etwa von Ti_2S , eine Rolle spielt.

Ganz ähnliches wurde in den Systemen Ti/O¹¹⁾ und V/O¹²⁾ beobachtet. Ti und V lösen erhebliche Mengen von Sauerstoff (bis $\text{TiO}_{0.6}$ bzw. $\text{VO}_{0.5}$); es muß dies mit irgendeiner spezifischen Wechselwirkung zwischen Ti- bzw. V- und O-Atomen zusammenhängen. Auch hier zeigt sich bei einem bestimmten Sauerstoff-Gehalt ($\sim \text{TiO}_{0.2}$ bzw. $\sim \text{VO}_{0.2}$) eine auffällig leichte Verflüchtbarkeit, die mit der Bildung von Ti_2O - (bzw. V_2O -) Molekeln zusammenhängen könnte, wenn auch die Verhältnisse im einzelnen verwickelt sein dürften.

Diese Ergebnisse sind gewiß nur Programme für ausgedehntere Untersuchungen; immerhin kann schon jetzt das Auftreten der Oxydationsstufe 1 bei Titan und Vanadin als wahrscheinlich angesehen werden, wenn es auch noch nicht bewiesen ist.

Chrom

Wesentlich Bestimmteres läßt sich beim Chrom aussagen. Die hier früher kaum beachteten Oxydationsstufen fünf und vier sind heute durch zahlreiche Beispiele belegt. Die älteste Beobachtung von Chrom der Oxydationsstufe fünf liegt wohl bei den von Weinland gefundenen Verbindungen wie $(\text{Pyr. H})(\text{CrVOCl}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{CrVOCl}_4]$ u. ä.¹³⁾ vor. Dann wurde es bei dem roten Perchromaten festgestellt¹⁴⁾. Auch bei den von F. Hein untersuchten Chromphenyl-Verbindungen kommt die Oxydationsstufe fünf vor, auch da, wo man zunächst Chrom^{VI} vermutet hatte¹⁵⁾. Schließlich gelang es H. v. Wartenberg¹⁶⁾, durch Fluorieren von Cr, CrCl_3 und CrF_3 neben mäßig flüchtigem braunem Chromtetrafluorid CrF_4 auch das leicht flüchtige, feuerrote Chrompentafluorid CrF_5 zu erhalten.

Die Beispiele für die Oxydationsstufe vier sind weniger zahlreich; jedoch ist auch diese Stufe sichergestellt. Neben dem eben erwähnten CrF_4 ist hier das Chromtetrachlorid CrCl_4 zu nennen. Die Existenz dieser im Gaszustande durchaus stabilen, im festen Zustande jedoch instabilen Verbindungen wurde von H. A. Doerner¹⁷⁾ durch Untersuchungen der Dampf- und Dissoziationsdrucke der Chromchloride nachgewiesen; durch eine elegante Versuchsanordnung wurde das CrCl_4 von v. Wartenberg¹⁷⁾ aus dem Gaszustand abgeschreckt und als braune, sich bei Zimmertemperatur schnell zersetzende feste Substanz gewonnen. Auch ein Oxyd der Zusammensetzung CrO_2 enthielt nach dem magnetischen Verhalten¹⁸⁾ Cr^{4+} -Ionen. Schließlich erhielten E. Huss und W. Klemm¹⁹⁾ bei der Fluorierung eines Gemisches von $2\text{KCl} + \text{CrCl}_3$ die Verbindung $\text{K}_2[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{F}_6]$, die das gleiche Röntgendiagramm zeigt wie $\text{K}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{F}_6$ und somit mit Sicherheit Cr^{IV} enthält.

Chrom-Verbindungen der Oxydationsstufe eins scheinen noch nicht dargestellt zu sein, die Stufe null liegt im Chromcarbonyl vor.

Mangan

Hier fehlten früher die Oxydationsstufen null, eins und fünf. Carbonyle (Oxydationsstufe null) sind beim Mangan im Gegensatz zu den Nachbarlementen noch nicht bekannt; ein Carbonyl kennt man in dieser Gruppe des Periodensystems nur beim Rhenium.

Cyanosalze der Oxydationsstufe eins ($\text{Me}[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CN})_6]$) erhielten Manchot²⁰⁾ und Grube²¹⁾ durch Reduktion von Cyanomanganat(II)-Lösungen. Allerdings besteht hier noch eine Unklarheit bezüglich des magnetischen Verhaltens; denn die Verbindung sollte wie $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ diamagnetisch sein, während tat-

⁹⁾ K. S. Krishnan u. S. Banerjee, Trans. Faraday Soc. 35, 385 [1939].

¹⁰⁾ Über die bei den Hexahalogeno-antimonaten (IV) vorliegenden eigenartigen Verhältnisse vgl. K. A. Jensen, Z. anorg. Chem. 252, 317 [1944].

¹¹⁾ W. Klemm u. W. Tilk, Z. anorg. Chem. 207, 175 [1932].

¹²⁾ J. K. Aiken, I. B. Haley, H. Terrey, Trans. Faraday Soc. 32, 1617 [1936].

¹³⁾ Dazu kommen bei einigen Elementen noch die Carbonyle, über deren Aufbau man sich damals kein klares Bild machen konnte, bei denen aber offensichtlich die Zentralatome als ungeladen (also Oxydationsstufe null) anzusehen sind.

¹⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. 234, 97 [1937].

¹⁵⁾ P. Ehrlich, ebenda 247, 53 [1941].

¹⁶⁾ W. Klemm u. L. Grimm, ebenda 250, 42 [1942].

¹⁷⁾ R. F. Weinland u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3784 [1905]; 39, 4042 [1906]; 40, 2090 [1907]; die erstgenannte Verb. haben schon R. J. Meyer u. H. Best, Z. anorg. Chem. 22, 192 [1899] dargestellt, aber ihre Zusammensetzung nicht ganz richtig bestimmt.

¹⁸⁾ K. Gleu, Z. anorg. allg. Chem. 204, 67 [1932]; R. Th. Tjabbes, ebenda 210, 385 [1933]. W. Klemm u. H. Werth, ebenda 216, 127 [1933].

¹⁹⁾ W. Klemm u. A. Neuber, Z. anorg. allg. Chem. 227, 261 [1936].

²⁰⁾ Ebenda 247, 135 [1941].

²¹⁾ Bur. of Mines Techn. Paper 577 Washington, D. C. [1937].

²²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 250, 122 [1942].

²³⁾ S. S. Bhattacharya u. Mitarbeiter, J. Chem. Soc. [London] 1939, 1433.

²⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. 262, 25 [1950].

²⁵⁾ W. Manchot u. H. Gall, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 191 [1927].

²⁶⁾ G. Grube u. W. Brause, ebenda 60, 2273 [1927].

sächlich ein nicht unerheblicher Paramagnetismus (1,04²²) bzw. 1,76²³) Magnetonen) gefunden wurde. Diese Frage wird von uns erneut untersucht werden.

Eine unerwartete Bedeutung hat in neuerer Zeit die Oxydationsstufe fünf des Mangans gewonnen. Verbindungen dieser Stufe, die blau sind, wenn die Mn-Teilchen weit voneinander entfernt sind, und grün, wenn Wechselwirkungen zwischen ihnen möglich sind, kennt man im Prinzip schon lange — wer hätte nicht schon bei einer Soda-Salpeter-Schmelze eine blaue statt einer grünen Farbe beobachtet! — es ist aber erst von Lux²⁴) erkannt worden, daß es sich bei solchen blau gefärbten Produkten um Derivate des 5-wertigen Mangans handelt. H. Lux konnte die definierte Verbindung $\text{Na}_3\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ herstellen. Im Einvernehmen mit Lux haben wir diese Substanz magnetisch untersucht²⁵), um festzustellen, ob wirklich Mn^{5+} und nicht ein Gemisch von Mn^{4+} und Mn^{6+} vorliegt. Diese Messungen erwiesen sich wegen der Zersetzlichkeit der Substanz als nicht ganz einfach, außerdem ist der Unterschied der sich theoretisch für Mn^{5+} einerseits, ein Gemisch von $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{6+}$ andererseits berechnenden Suszeptibilitäten nicht groß. Die nachstehende Zusammenstellung der gefundenen Werte zeigt aber doch, daß die Annahme von Mn^{5+} den gefundenen Werten besser gerecht wird als die von $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{6+}$.

$\text{Na}_3[\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ -Werte

T°	90	195	273
ber. für $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{6+}$	12 400	5 730	4 080
gef.	11 400	5 130	3 740
	± 200	± 80	(nur 1 Messung)
ber. für Mn^{5+}	11 000	5 130	3 620

Nachdem erst einmal die Oxydationsstufe fünf des Mangans erkannt war, zeigte es sich, daß sie häufiger auftritt, als man annehmen sollte. Prof. Scholder machte mich darauf aufmerksam, daß eine grüne Verbindung $\text{Me}_3\text{Mn}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bereits 1904 von V. Auger und M. Billy²⁶) beschrieben worden ist, wobei natürlich von „fünfwertigem“ Mangan noch nicht die Rede war. Auch das altbekannte „Kasseler Grün“ dürfte ein Manganat(V) sein. Weitere Literaturangaben über Mangan-Verbindungen der Oxydationsstufe fünf (Just und Kauko, Holluta) siehe bei Lux²⁴). Neuerdings beobachteten H. Schmahl und Mitarbeiter²⁷), daß beliebige Manganoxyside beim Erhitzen mit überschüssigem BaO auf ca. 900° in Mangan(V)-Verbindungen übergehen. Wir haben diese Versuche bestätigen können und untersuchen z. Zt. das System BaO/ Mn_2O_3 genauer; die magnetische Untersuchung solcher Produkte, die kompakt schmutzig blaugrün, nach dem Pulvern intensiv grün aussahen, zeigte, daß auch hier Mn^{V} vorliegt. Reines $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ erhält man nach R. Scholder und B. Zorn (Privatmitteilung) durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol BaMnO_4 und 1 Mol BaO auf etwa 700° und nachträgliche Entfernung des überschüssigen BaO. Auch das sog. „Manganblau“ der Farbenfabriken Bayer, von dem uns Dr. Moschel, Leverkusen, eine Probe zur Verfügung stellte, enthält nach dem magnetischen Verhalten das in ihm enthaltene Mangan in der Oxydationsstufe 5.

Eisen

Zwischen den lange bekannten Oxydationsstufen sechs (Ferrate), drei, zwei und null fehlten noch die Stufen 5, 4 und 1. Es gelang bisher noch nicht, Verbindungen der Oxydationsstufe fünf herzustellen. Auch die Stufe vier ist offenbar verhältnismäßig schwer zu erreichen; bei der Fluorierung von Gemischen von KCl mit $\text{Fe}(\text{III})$ -Salzen bildete sich nur das altbekannte $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{F}_6]$, nicht das erwartete $\text{K}_2[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ oder eine andere Verbindung der Stufe vier²⁸). Es wurde dies mit der besonderen Stabilität der beim Fe^{3+} vorliegenden halbabgeschlossenen Kon-

figuration (vgl. S. 396) in Zusammenhang gebracht. Es scheint aber möglich zu sein, die Oxydationsstufe vier bei Oxo-Verbindungen zu erhalten. Noch nicht abgeschlossene Untersuchungen von R. Scholder und W. Zeiss (Privatmitteilung) lassen es als nahezu gesichert erscheinen, daß $\text{BaFe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ zu definiertem schwarzem $\text{BaFe}^{\text{IV}}\text{O}_3$ abgebaut werden kann. Die halbvergessenen Angaben der Literatur über „Perferrite“²⁹) scheinen sich demnach zu bestätigen.

Arbeiten von W. Hieber und Mitarbeitern ergaben interessante Hinweise auf die Existenz von Eisen(I)-Verbindungen. Führt man nämlich die thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ unter bestimmten Bedingungen durch, so erhält man $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{J}_2$, $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{J}$ und schließlich $\text{Fe}^{\text{I}}\text{J}$, ein äußerst zersetzliches, hellrotes Pulver, das freilich zunächst nur in Mengen von wenigen mg gewonnen werden konnte³⁰). Es ist sehr erfreulich, daß es nach einer persönlichen Mitteilung von Prof. Hieber gelungen ist, diese interessante Substanz in größeren Mengen darzustellen, so daß eine umfassende Untersuchung seiner Eigenschaften und seiner Konstitution möglich sein wird.

Als in der Oxydationsstufe eins kann man das Eisen auch in dem roten Roussinschen Salz $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]\text{K}_2$ oder in den Nitrosylhalogeniden $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{J}^{31)}$ ansehen, wenn man das NO dabei — ebenso wie das CO — als Neutralteil ansieht. Schon bei den Carbonylen verliert allerdings der Begriff der „Oxydationsstufe“ etwas seinen Sinn, da ja zwischen dem Metall und den CO-Gruppen Atombindungen vorhanden sind, so daß man formal ebenso richtig von Fe^5- und 5 CO^+ -Gruppen sprechen kann³²). Bei den Nitrosyl-Verbindungen ist das NO nach Seel³³) nicht als neutrale Molekel gebunden, sondern in einem dem NO- vergleichbaren Zustand, der dem C O isoster ist, so daß formal das Eisenatom entsprechend negativ geladen wird. Die Angabe einer Oxydationsstufe besitzt hier keine rechte Bedeutung mehr.

Die Carbonyle des Eisens (Oxydationsstufe null) sind so bekannt, daß hierüber nicht berichtet zu werden braucht.

Kobalt

Ganz ähnlich wie beim Fe liegen die Verhältnisse bei den Nitrosylhalogeniden des Kobalts wie $\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}$, $\text{Co}(\text{NO})_2\text{J}^{34)}$, bei denen man nur mit Vorbehalt von einer Oxydationsstufe eins sprechen kann. Besser definiert ist diese Stufe bei den braungrünen Lösungen von Cyanokobalt(I)-Komplexen, die Grube³⁵) bei der elektrolytischen Reduktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Lösungen erhielt. Ein festes Produkt konnte allerdings nicht isoliert werden. Über die Co-Carbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ mit Kobalt der Oxydationsstufe null braucht hier nicht berichtet zu werden.

Kobalt der Oxydationsstufen zwei und drei braucht hier ebenfalls nicht behandelt zu werden, wohl aber sind einige Bemerkungen über die Oxydationsstufe vier erforderlich. Kobalt dieser Stufe kommt z. B. in dem Komplex $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_5]^{5+36)}$ vor; auf magnetischem Wege ist das Auftreten von Co^{IV} bei diesem und ähnlichen Komplexen neuerdings bestätigt worden³⁷).

Ferner haben Klemm und Huss²⁸) eine Verbindung $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ beschrieben. Neuere Ergebnisse haben allerdings gewisse Unstimmigkeiten gezeigt, so daß eine eingehendere Untersuchung in Angriff genommen wurde und eine Berichterstattung zurückgestellt werden muß.

Wertvolle Ergebnisse sind bei den Kobaltoxyden erhalten worden. Im Co_3O_4 -Gitter sind nach E. J. W. Verwey und J. H. de Boer³⁸) nicht Co^{3+} -, sondern Co^{2+} - und Co^{4+} -Ionen vorhanden. Allerdings dürfte diese Frage mit Sicherheit nicht leicht zu entscheiden sein. Sie findet aber eine Stütze in neueren Befunden von Schmahl³⁹), wonach sich beim Erhitzen geeigneter Oxyd- oder Nitrat-Gemische die Verbindungen $\text{Ba}_2\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_4$ und $\text{Sr}_2\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_4$

²²) N. Goldenberg, Trans. Faraday Soc. 36, 847 [1940].

²³) S. S. Bhatnagar, B. Prakash u. J. Ch. Maheshwari, Proc. Indian Acad. Sci. A 10, 150 [1939].

²⁴) Z. Naturforsch. 1, 281 [1946].

²⁵) W. Klemm u. J. Krause, unveröffentlicht.

²⁶) C. R. heb. Séances Acad. Sci. 138, 500 [1904]; 150, 470 [1910]; vgl. auch O. Sachur, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 381 [1910].

²⁷) Vgl. Dissert. W. Eckert, Marburg 1950.

²⁸) W. Klemm u. E. Huss, Z. anorg. Chem. 258, 221 [1949].

²⁹) W. Eidmann, L. Moeser, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2291 [1903]; L. Moeser u. H. Borck, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4279 [1909]; H. Borck, Dissert. Gießen 1908. Vgl. auch A. Losana, Gazz. chim. ital. 55, 478 [1925].

³⁰) W. Hieber u. H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. 245, 295 [1940].

³¹) Vgl. W. Hieber u. R. Nast, Z. anorg. allg. Chem. 244, 23 [1940].

³²) Vgl. L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1367 [1931].

³³) F. Seel, Z. anorg. Chem. 249, 308 [1942].

³⁴) W. Hieber u. R. Marin, ebenda 240, 241 [1939].

³⁵) G. Grube, Z. Elektrochem. 32, 561 [1926].

³⁶) G. Wortmann, Mh. Chemie 6, 428 [1885]; A. Werner u. A. Mylius, Z. anorg. Chem. 16, 252 [1898].

³⁷) L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 72, 287 [1942].

³⁸) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55, 531 [1936].

³⁹) Vgl. Dissert. G. Arnoldy, Marburg 1951.

(diese wurde allerdings nur angenähert rein erhalten) bilden, die thermisch recht beständig sind. *R. Scholder* und *H. Weller* (Privatmitteilung) erhielten durch Erhitzen von Hydroxocobaltat(II) $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ im Sauerstoffstrom auf 300–400° ebenfalls Bariumcobaltat(IV), wobei die Oxydationsstufe 4 des Co genau erreicht wurde.

Nickel

Zahlreich sind die neueren Erkenntnisse beim Nickel. Für die Oxydationsstufe eins sind zunächst die Nitrosyl-Verbindungen $\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$, $\text{Ni}(\text{NO})\text{Br}$ und $\text{Ni}(\text{NO})\text{J}$ ⁴⁰⁾ mit der schon bei den entsprechenden Eisen-Verbindungen besprochenen Reserve zu nennen, ferner der der entsprechenden Co-Verbindung analoge, aber schon viel länger bekannte Komplex $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_x^{x-}$ ^{35, 41)} 42). Dieser ist vermutlich zweikernig (also $x=2$); denn sonst wäre sein Diamagnetismus⁴³⁾ nicht zu verstehen. Diese Verbindung nimmt CO auf⁴⁴⁾; es gelang *R. Nast* und *Gehring*⁴⁵⁾, die dabei entstehende Verbindung $\text{K}_2[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{CN})_3\text{CO}]$ zu isolieren, die ebenfalls Nickel der Oxydationsstufe eins enthält.

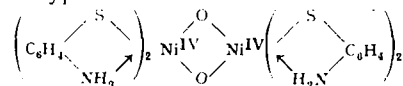
Besonders interessant ist es, daß man durch Reduktion von $\text{K}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ mit überschüssigem Kalium in flüss. NH_3 zu einer gelben Verbindung $\text{K}_4[\text{Ni}^0(\text{CN})_4]$ kommt, die Nickel in der Oxydationsstufe null enthält⁴²⁾. Die engen strukturellen Beziehungen zum $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sind offensichtlich. Es gelang auch neuerdings *A. B. Burg* und *J. Ch. Dayton*⁴⁶⁾, Zwischenglieder herzustellen, einmal durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit KCN in Methylcyanid, zum anderen durch Einwirkung von CO auf $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ in dem gleichen Lösungsmittel. Jedoch konnten nur kompliziert zusammengesetzte Produkte gefaßt werden, die vermutlich Gemische von $\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})(\text{CO})_3]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$ und vielleicht $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_3(\text{CO})]$ sind.

Besonders reichhaltig hat sich die Chemie der Oxydationsstufen vier und drei des Nickels entwickelt. Die höheren Oxyde des Nickels wurden von *Glemser*⁴⁷⁾ untersucht. Es existieren $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiO}_{1.22-1.07} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ist röntgenamorph. Bei den anderen höheren Oxyden, deren Struktur geklärt werden konnte, liegen sicher keine Peroxyde vor, sondern sie enthalten Nickel in einer höheren Oxydationsstufe; $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dürfte daher Ni^{IV} enthalten. Die von *Glemser* untersuchten Oxyde sind wasserhaltig; es beruht dies z. T. darauf, daß in ihnen neben O^{2-} -Ionen auch OH^- -Ionen vorhanden sind. In Oxo-Verbindungen kann man Nickel der Oxydationsstufen drei und vier erhalten, wenn man Nickeloxyd mit stark basischen Oxyden wie BaO in Sauerstoff-Atmosphäre umsetzt. *Schmahl* u. Mitarb.³⁹⁾ konnten so die Phasen $\text{Ba}_2\text{Ni}_2^{\text{III}}\text{O}_5$ und $\text{Sr}_2\text{Ni}_2^{\text{III}}\text{O}_5$ erhalten, die bis 1000 bzw. 750° beständig sind. In neuester Zeit konnte von amerikanischen Autoren sogar eine Verbindung $\text{BaNi}^{\text{IV}}\text{O}_3$ dargestellt werden⁴⁸⁾, die beim Erhitzen von BaO_2 oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit NiO in O_2 -Atmosphäre unterhalb 730° entsteht. $\text{BaNi}^{\text{IV}}\text{O}_3$ zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, wobei die soeben erwähnte Verbindung $\text{Ba}_2\text{Ni}_2^{\text{III}}\text{O}_5$ entsteht; dieser scheint ein Lösungsgebiet zwischen $\text{Ba}_3\text{Ni}_3\text{O}_8$ und $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ vorherzugehen. BaNiO_3 und $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ zeigen auffällig niedrige Suszeptibilitäten, deren Deutung z. Zt. noch nicht möglich erscheint.

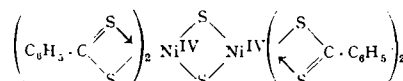
Weiter kommen die Oxydationsstufen drei und vier des Nickels in Komplexsalzen vor. Für die Stufe drei sind nur zwei Beispiele bekannt, nämlich $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2^{49)}$ und $[\text{Ni}^{\text{III}}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2\}_2\text{Cl}_2]^{50)}$. In beiden Fällen wird die Stufe 3 durch magnetische Messungen bestätigt; denn es liegt das für Durchdringungskomplexe dieser Stufe zu erwartende Moment von 1,7 Magnetonen vor.

Zahlreicher sind die Komplexe der Oxydationsstufe vier. Genannt sei der besonders einfach gebaute Fluor-Komplex $\text{K}_2[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ ²⁸⁾ sowie Perjodato-Verbindungen $\text{Me}[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{JO}_6]$.

$x\text{H}_2\text{O}$ (Me=Na oder K)⁵¹⁾ und die in ihrer Konstitution im einzelnen ungeklärten Molybdato-Komplexe $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{BaO} \cdot \text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ⁵²⁾. Die Oxydationsstufe vier des Nickels ist bei diesen Komplexen durch den Diamagnetismus sichergestellt; es liegen Durchdringungskomplexe vor. – An organischen Komplexen des Ni^{IV} sind neben dem von *F. Feigl*⁵³⁾ dargestellten, löslichen roten (Dimethylgloxim) $_2 \cdot \text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}$ die von *W. Hieber* und *H. Brück*⁵⁴⁾ beschriebenen Komplexe vom Typ



und



zu nennen, die für die Bildung des Nickelcarbonyls von Bedeutung sind.

Am Beispiel der Ni^{IV} -Verbindungen ist besonders schön zu zeigen, wie man zu Stoffen mit anomal hohen Oxydationsstufen kommen kann: einmal sind günstig dafür Sauerstoff und Fluor, die gern Verbindungen hoher Oxydationsstufen bilden. Zweitens kann diese Tendenz durch Komplexbildung unterstützt werden. Diese ist dann von besonderer Bedeutung, wenn diamagnetische Durchdringungskomplexe gebildet werden, in denen Atombindungen Metall-Ligand auftreten. Dabei ist es günstig, wenn stark polarisierbare Atome (Stickstoff, Phosphor, Arsen, Schwefel) in den Liganden vorhanden sind, wie es sowohl bei der *Feigl*-schen wie bei den *Hieberschen* Verbindungen der Stufe vier und auch bei den Komplexen der Stufe drei der Fall ist.

Kupfer

Neben die Verbindungen des ein- und zweiwertigen Kupfers sind neuerdings solche der dreiwertigen Stufe getreten, genannt seien: $\text{K}_3[\text{Cu}^{\text{III}}\text{F}_6]$ ²⁸⁾, $\text{K}_7[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{JO}_6)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁵⁾ sowie Oxo-Komplexe in dem auf nassem Wege erhaltenen $\text{Ba}(\text{CuO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁶⁾ und in dem auf trockenem Wege erhaltenen KCuO_2 ⁵⁷⁾. Mit Ausnahme des Fluorokomplexes⁵⁸⁾ sind alle übrigen, auch die Oxoverbindungen⁵⁹⁾, diamagnetisch, d. h. Durchdringungskomplexe.

Ergänzt man das Bild 2 durch die im vorhergehenden besprochenen, in neuerer Zeit gefundenen Oxydationsstufen, so erhält man Bild 3. Man erkennt, daß nunmehr nur noch wenige Lücken bestehen; ein Teil von ihnen wird vermutlich auch noch aufgefüllt werden.

Oxydationsstufe	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
7					•					
6				•	•	•				
5			•	x	x					
4		•	•	x	•	x	x	x		
3	•	•	•	•	•	•	•	x	x	
2	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1	?	?	?		x	x	x	x	•	
0				x		x	x	x		
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

Bild 3

Verteilung der Oxydationsstufen bei den Übergangselementen. Stand 1951. Bei den angekreuzten Fällen handelt es sich um seltener vorkommende, meist unbeständige Wertigkeiten

⁴⁰⁾ *W. Hieber* u. *R. Nast*, Z. anorg. allg. Chem. 244, 23 [1940].

⁴¹⁾ *J. Belluri* u. *R. Corelli*, Atti R. Accad. Lincei, Roma [5] 22, I, 603, 703 [1913]; 22 II, 485 [1913]; Z. anorg. Chem. 36, 88 [1914].

⁴²⁾ *J. W. Eastes* u. *W. M. Burgess*, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1187 [1942].

⁴³⁾ *L. Szegő* u. *P. Ostinelli*, Gazz. chim. ital. 60, 946 [1930].

⁴⁴⁾ *W. Manchot* u. *H. Gall*, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1060 [1920].

⁴⁵⁾ *G. Gehring*, Dissert. TH. München 1946.

⁴⁶⁾ *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 3233 [1949].

⁴⁷⁾ *O. Glemser* u. *J. Einerhand*, Z. anorg. allg. Chem. 261, 26, 43 [1950].

⁴⁸⁾ *J. J. Lander* u. *L. A. Woolen*, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2452 [1951].

⁴⁹⁾ *K. A. Jensen* u. *B. Nygaard*, Acta Chim. Scand. 3, 474 [1949].

⁵⁰⁾ *R. S. Nyholm*, Nature [London] 165, 154 [1950].

⁵¹⁾ *P. Ráy* u. *B. Sarma*, ebenda 157, 627 [1946].

⁵²⁾ *P. Ráy*, *A. Bhaduri* u. *B. Sarma*, J. Ind. Chem. Soc. 25, I [1948].

⁵³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 758 [1924]. ⁵⁴⁾ Naturwiss. 36, 312 [1949].

⁵⁵⁾ *I. Malatesta*, Gazz. chim. ital. 71, 467, 580 [1941].

⁵⁶⁾ *R. Scholder* u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁵⁷⁾ *W. Klemm* u. *K. Wahl*, unveröffentlicht; orientierende Versuche von *Schmahl* und Mitarbeitern (vgl. Anm. 39) ergaben auch beim Erhitzen von $\text{BaO} + \text{CuO}$ Anzeichen für die Bildung von Cupraten höherer Oxydationsstufe.

⁵⁸⁾ *E. Huss* u. *R. Hoppe*, unveröffentlicht.

⁵⁹⁾ Nach magnet. Messungen von *W. Klemm* u. *I. Wahl*, unveröffentlicht.

Silber

Im Anschluß an die Übergangselemente sei noch das Silber besprochen; eine Besprechung des Goldes sei für einen späteren Bericht zurückgestellt, da die Versuche über Fluoro-Komplexe, die die Existenz von Gold der Oxydationsstufe vier als möglich erscheinen lassen⁶⁰), noch nicht zum Abschluß gekommen sind.

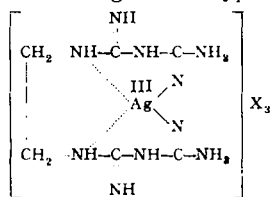
Während beim Silber früher — im Gegensatz zum Kupfer und Gold — nur die Oxydationsstufe eins beachtet wurde, so sind in neuerer Zeit auch mehrere Verbindungen der Oxydationsstufe zwei und sogar der Stufe drei gefunden worden.

Seit den Beobachtungen von *Schönbein* und *Marignac* über die Bildung eines „Silberperoxydes“ sind zahlreiche Arbeiten diesem Problem gewidmet worden. Am besten wird es durch anodische Oxydation erhalten und enthält dann — neben anderen Ag-Salzen, die stabilisieren — mehr Sauerstoff, als der Bruttoformel AgO entspricht; erst durch Kochen mit Wasser geht es in AgO über. Die Frage, ob es sich um ein Peroxyd oder eine höhere Oxydationsstufe handelt, läßt sich hier durch magnetische Messungen nicht entscheiden, da es sich um eine halbmimetallische Verbindung handelt⁶¹). Aus der Existenz anderer Verbindungen mit zweifellos höherer Oxydationsstufe als eins folgt aber, daß auch hier eine Ag(II)-Verbindung vorliegen dürfte. — Durch Erweiterung der Versuche von *Schenck* und Mitarbeitern⁶²) über die Stabilisierung von Ag₂O durch Mn₂O₃ konnten *Schmahl* und Mitarbeiter²⁷) die Existenz einer Verbindung Ag^{II}Mn₂III₂O₄ mit Ag^{II} wahrscheinlich machen, die bei 1 Atm. O₂ bis oberhalb 500° C beständig ist.

Eine binäre Verbindung der Oxydationsstufe zwei liegt bei dem von *Ruff*⁶³) entdeckten, thermisch recht beständigen Fluorid AgF₂ vor; hier wurde auch der für Ag²⁺ zu fordernde Paramagnetismus gefunden, allerdings ist das Verhalten im einzelnen verwickelt⁶⁴).

Zahlreich sind die Komplexverbindungen mit der Oxydationsstufe zwei des Silbers. Genannt seien z. B. [Ag^{II}(Pyr)₄]₂S₂O₈, [Ag^{II}(Dipyridyl)₂]₂S₂O₈; [Ag(Dipyridyl)₃](NO₃)₂ und das entsprechende Chlorat und Perchlorat, [Ag₂(Dipyridyl)₃](S₂O₈)₂, [Ag(o-Phenanthrolin)₂]₂S₂O₈. Die Oxydationsstufe zwei des Silbers in diesen Komplexen ist durch magnetische Messungen sicher bewiesen (Paramagnetismus, Moment 1,73 Magnetonen⁶⁵). Sehr interessant sind die Porphyrin-Komplexe des Silbers, bei denen schon *H. Fischer*⁶⁶) die Existenz von Ag^{II} auf Grund des spektroskopischen Verhaltens angenommen hat. Diese Komplexe bilden sich unter Disproportionierung des Ag⁺-Ions gemäß $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{NH} \rightarrow (\text{N})_2\text{Ag} + 2 \text{H}^+ + \text{Ag}^0$. Der dem Ag^{II} entsprechende Paramagnetismus wurde zuerst von *Hurowitz* und *Kittel*⁶⁷) nachgewiesen; allerdings erhielten sie eine zu niedrige Suszeptibilität. Eine Nachprüfung⁶⁸) ergab dann den von der Theorie verlangten Wert.

Silber der Oxydationsstufe drei kommt außer in Oxyden (vgl. oben) auch in Komplexsalzen vor. Genannt seien die von *Malatesta*⁶⁵) untersuchten Verbindungen vom Typ Na₆H₃[Ag^{III}(TeO₆)₂]



und Na₇H₂[Ag^{III}(TeO₆)₂] sowie die von *Ray*⁶⁹) dargestellten Äthylen-dibiguanide der vorstehenden Formel, in der X=NO₃, SO₄/2 und OH sein kann. *Malatesta*⁶⁵) hat auch einige Perjodate erhalten: HK₆[Ag^{III}(JO₆)₂] · 10H₂O, K₇[Ag^{III}(JO₆)₂] · KOH · 8H₂O, HKNa₃[Ag^{III}(JO₆)₂] · 16H₂O

⁶⁰) Vgl. das Referat von *R. Hoppe*, diese Ztschr. 62, 339 [1950].

⁶¹) Vgl. dazu *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. 201, 32 [1931]; *S. Sugden*, J. Chem. Soc. [London] 1932, 161.

⁶²) *R. Schenck*, *A. Bathe*, *H. Keuth* u. *S. Süss*, Z. anorg. allg. Chem. 249, 88 [1942].

⁶³) *O. Ruff* u. *M. Giese*, Z. anorg. allg. Chem. 219, 143 [1934].

⁶⁴) *E. Gruner* u. *W. Klemm*, Naturwiss. 25, 59 [1937].

⁶⁵) Vgl. ⁶¹) sowie *N. Perakis* u. *L. Capatos*, J. phys. Radium [7] 7, 391 [1936]; 9, 27 [1938]; 10, 234 [1939]; *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 204, 1799 [1937].

⁶⁶) *H. Fischer* u. *W. Neumann*, Liebigs Ann. Chem. 494, 225 [1932].

⁶⁷) *F. Hurowitz* unter Mitarbeit von *H. Kittel* u. a., Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1795 [1935].

⁶⁸) *W. Klemm* u. *L. Klemm* f., unveröffentlicht.

⁶⁹) *P. Ray* u. *K. Chakravarty*, J. Ind. Chem. Soc. 21, 47 [1944].

und KNa₆[Ag^{III}(JO₆)₂] · NaOH · H₂O. Alle diese Verbindungen sind diamagnetisch, es liegen also Durchdringungskomplexe vor.

Schließlich sei an dieser Stelle noch auf die lange bekannte Subverbindung Ag₂F hingewiesen, bei der rein formal die Oxydationsstufe des Silbers +1/2 ist.

Elemente der 1. bis 4. Hauptgruppe

Alkalimetalle

Bei den Alkalimetallen sollte man eigentlich annehmen, daß hier Probleme über Oxydationsstufen nicht mehr existieren. Das ist jedoch nicht der Fall. Einmal sei hier an die Suboxyde des Caesiums erinnert, die von *G. Brauer*⁷⁰) neuerdings mit sehr eleganter Versuchsmethodik untersucht worden sind, wobei die älteren Ergebnisse von *Rengade*⁷¹) z. T. bestätigt wurden, z. T. neue Einblicke gewonnen wurden, die aber noch nicht in allen Punkten aufgeklärt werden konnten. Die hier auftretende, sauerstoffärmste Phase Cs₂O würde, wenn man sie salzartig auffassen wollte, das Cs in der Oxydationsstufe +2/7 enthalten. Es besteht eine innere Beziehung dieser Suboxyde zum Ag₂F.

Wie bei den Silberhalogeniden nimmt auch bei den Chalkogeniden des Caesiums die Tendenz zur Bildung zu Subphasen ab: AgCl, AgBr und AgJ bilden Subverbindungen überhaupt nicht; Cs₂S, Ss₂Se und Cs₂Te lösen zwar noch etwas Cs, aber doch nur in geringen Mengen⁷²).

Eine auffällige Beobachtung machte *H. Bode*⁷³), als er Fluor bei niedrigen Temperaturen auf Alkalimetallhalogenide einwirken ließ. Er erhielt Produkte, die wesentlich mehr Fluor enthielten, als der Formel MeF entspricht. Neuere Beobachtungen (persönliche Mitteilung von Prof. *Bode*) ergaben, daß dabei beim Kalium, Rubidium und Caesium zunächst eine Gewichtsabnahme erfolgt, als wenn die Zusammensetzung MeF erreicht werden sollte. Doch nach wenigen Minuten setzt eine Anlagerung von Fluor ein, die unter geeigneten Reaktionsbedingungen bis nahe an die Zusammensetzung MeF₃ geht. Die erhaltenen Produkte sind äußerst fluor-aktiv.

Natürlich könnte es sich hier um Polyfluoride handeln; aber auch das wäre merkwürdig. Denn die Beständigkeit der Polyhalogenide nimmt von den Jodiden zu den leichteren Halogeniden ab, Polychloride sind bisher nicht beobachtet worden, die Existenz von Polyfluoriden ist daher nach allen bisherigen Erfahrungen unwahrscheinlich. Es könnte sich aber auch um Stoffe mit höher geladenen Alkalimetall-Ionen handeln, etwa K^{III}F₃, oder auch um Verbindungen mit Alkalimetall-Ionen verschiedener Oxydationsstufe, etwa K^I[K^{IV}F₄]. Bei der letzten Annahme bestände eine Analogie zu Verbindungen wie K^I[JF₆], wie sie von *Emeléus* und Mitarbeitern⁷⁴) dargestellt wurden. Eine Entscheidung ist z. Zt. noch nicht zu treffen; für die letztgenannte Konstitution könnte man anführen, daß es gelang, eine kubische Phase etwa der Zusammensetzung RbSbF₆ · 6 RbF₃ zu gewinnen, die man am einfachsten als Mischkristall von Rb^I[Sb^VF₆] und Rb^I[Rb^VF₆] verstehen würde. Man wird der weiteren Entwicklung dieser Untersuchungen, insbesondere einer Strukturaufklärung, mit Spannung entgegensehen dürfen.

Erdalkalimetalle

Hier wurde die viel diskutierte Frage nach der Existenz von Subhalogeniden der Formel Ca^ICl, Ba^IBr usw. gelöst. *Cubicciotti*⁷⁵) nahm die Zustandsdiagramme von Systemen wie CaCl₂/Ca usw. auf. Zwei typische Diagramme gibt Bild 4. Sie zeigen eine

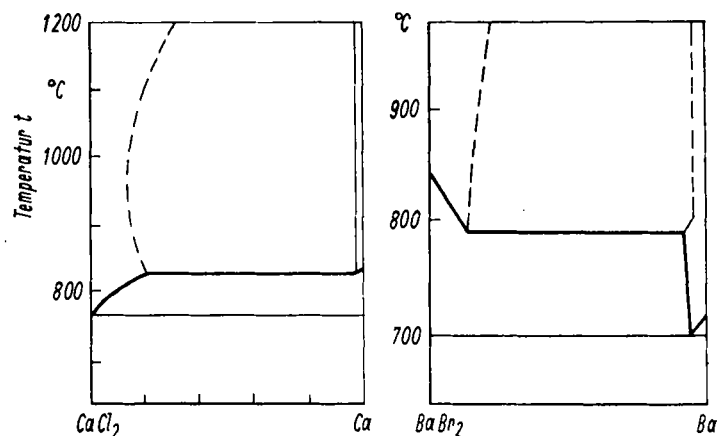


Bild 4
Systeme CaCl₂/Ca und BaBr₂/Ba nach Cubicciotti und Thurmond

⁷⁰) Z. anorg. allg. Chem. 255, 101 [1947].

⁷¹) Vgl. z. B. *E. Rengade*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 148, 1199 [1909]; Bull. Soc. chim. France [4] 5, 989, 994 [1909].

⁷²) Vgl. *A. Bergmann*, Z. anorg. allg. Chem. 231, 269 [1937].

⁷³) Vorl. Mitteilung, Naturwiss. 37, 477 [1950].

⁷⁴) *H. J. Emeléus* u. *A. G. Sharpe*, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2206.

⁷⁵) *D. D. Cubicciotti* u. *C. D. Thurmond*, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2149 [1949].

erhebliche Löslichkeit von Metall in der Halogenid-Schmelze und eine geringe des Halogenids im geschmolzenen Metall; im übrigen treten zwei flüssige Phasen auf, für die Bildung einer festen Subhalogenid-Phase ergaben sich keine Hinweise. Die bisher als „Subhalogenide“ betrachteten erstarrten Schmelzen sind demnach Dihalogenide mit fein verteiltem Metall.

Trotzdem ist an der Annahme von Subhalogeniden offenbar etwas Richtiges. Die auffällige Löslichkeit eines Metalls in einer Halogenid-schmelze ist ja nur unter der Annahme einer spezifischen Wechselwirkung zu verstehen. Die Verhältnisse liegen offensichtlich ähnlich wie beim Verhalten von Cadmium zu Cadmiumchlorid. Zn löst sich nicht nennenswert in geschmolzenem ZnCl_2 , Hg bildet mit HgCl_2 die kristallisierte Phase Hg_2Cl_2 . Zwischen beiden steht das Cd, bei dem zwar ein festes Subchlorid nicht gebildet wird, bei dem aber eine Tendenz zur Subchlorid-Bildung sich darin ausdrückt, daß eine erhebliche Lösung von Metall in der Chloridschmelze stattfindet. Aus der Schmelze kristallisieren aber beim Erkalten die beiden Bestandteile, reines Metall und reines Chlorid, wieder aus. Auch bei der Löslichkeit von Sauerstoff (d. h. Oxyd) im geschmolzenen Silber dürfte prinzipiell das gleiche vorliegen; auch hier besteht im festen Zustand eine Löslichkeit nicht.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen im System Cer-Cerchlorid⁷⁶⁾ vor; auch hier existiert ein festes Subchlorid nicht, wohl aber löst sich eine erhebliche Menge Cermetall im geschmolzenen Chlorid. Es ist interessant, daß Lösungen von Metall im Chlorid viel aggressiver sind als das Metall selbst. Unveröffentlichte Beobachtungen, die schon länger zurückliegen, haben uns gezeigt, daß solche Schmelzen die Gefäßmaterialien so stark angreifen, daß eine Untersuchung sowohl in oxydischen Gefäßen als auch in Graphit wegen der Reaktionen mit dem Gefäßmaterial sich als aussichtslos erwies⁷⁷⁾. Cubicciotti benutzte für die Erdalkaliesysteme Eisen-, für das Cer-System Molybdän-Tiegel. Über ähnliche Beobachtungen beim Aluminium vgl. weiter unten.

Aluminium und Bor

Stellt man sich die Oxydationsstufen in der Reihe Al, Ga, In, Tl zusammen, wie sie bisher bekannt waren, so ergibt sich die

Oxydationsstufen			
	eins	zwei	drei
Al	?	?	++
Ga	+	++	+++
In	++	++	+++
Tl	+++	+	++

Beständigkeit der Verbindungen von Al, Ga, In, Tl. Stand 1938. Die Verbindungen der Oxydationsstufe zwei enthalten wahrscheinlich durchweg Me^{1+} - und Me^{3+} -Ionen

Frage, ob nicht Al auch in den Oxydationsstufen eins und zwei auftreten kann. Im letzten Jahrzehnt konnte die Existenz von Al(I)-Verbindungen sichergestellt werden. Ein Hinweis ergab sich aus der Beobachtung von Ch. B. Willmore⁷⁸⁾, daß sich Al-Metall bei Gegenwart von Fluoriden relativ leicht verflüchtigt. Daß es sich dabei um die Bildung eines Monofluorides handelt, wurde von Klemm und Voß⁷⁹⁾ nachgewiesen. Auch die Al(I)-Verbindungen von Chlor, Brom und Jod konnten sowohl in Deutschland wie im Ausland erhalten werden⁸⁰⁾. Auch spektroskopische Beobachtungen⁸¹⁾ und theoretische Berechnungen⁸²⁾ dazu liegen vor.

Alle Monohalogenide bilden sich nach der Reaktion: $(\text{AlX}_3) + 2 \text{Al}_{\text{fl}} \rightleftharpoons 3 (\text{AlX})$, die weitgehend dem Boudouard-Gleichgewicht: $(\text{CO}_2) + [\text{C}] \rightleftharpoons 2 (\text{CO})$ entspricht; der Gehalt der Gasphase an AlX steigt mit der Temperatur⁸³⁾. Im festen Zustande existieren die Monohalogenide nicht; auch in geschmolzenen Al(III)-Halogeniden löst sich Al-Metall offenbar nur wenig unter der Bildung von Subhalogeniden. Daß aber doch gewisse Löslichkeit vorhanden ist, ergibt sich aus verschiedenen Beobachtungen, so

z. B. aus der Tatsache, daß Al-Halogenid-Schmelzen, die mit Al-Metall in Berührung sind, oxydhaltige Gefäße sehr stark angreifen⁸⁴⁾.

Entsprechende Al(I)-Chalkogenide sind ebenfalls bekannt. Auf ein Suboxyd schloß Zintl⁸⁵⁾ aus der Tatsache, daß sich aus $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ verhältnismäßig leicht ein Sublimat bildet, das wiederum aus $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ bestand. Als Zusammensetzung des gasförmigen Suboxyds ergibt sich nach Grube und Mitarbeitern⁸⁶⁾ Al_2O . Auch Al(I)-Sulfid und -Selenid konnten nachgewiesen werden⁸⁷⁾, für das Tellurid werden die Verhältnisse z. Zt. von K. Geiersberger nachgeprüft.

Die Bedeutung der Al(I)-Verbindungen für technische Zwecke (Refination von Al, Gewinnung von Al aus Bauxit) liegt auf der Hand; aus diesem Grunde finden sich die Angaben, wie ersichtlich, zumeist in der Patentliteratur. Ob irgendwelche größeren Anlagen schon nach solchen Verfahren arbeiten, ist dem Verfasser nicht bekannt.

Auch über ein Al(II)-Sulfid ist berichtet worden, so von P. Röntgen und H. Borchers⁸⁸⁾ und neuerdings von Kohlmeier⁸⁹⁾. Darnach bildet sich AlS bei hohen Temperaturen aus Al_2S_3 und Al, es zerfällt bei Abkühlung wieder in umgekehrter Richtung. Die Verhältnisse liegen jedoch im einzelnen verwickelt; wir werden zu einer weiteren Klärung die Untersuchung des Systems Al/S erneut aufnehmen.

Auch beim Bor existiert ein Suboxyd⁹⁰⁾, für das die Formel BO angenommen wird. In Anbetracht der Ergebnisse beim Al-Suboxyd sollte noch einmal nachgeprüft werden, ob es sich nicht auch hier um B_2O handelt. Über die große Zahl weiterer Borverbindungen, bei denen z. T. komplizierte und noch nicht in allen Punkten endgültig geklärte Verhältnisse vorliegen, soll hier nicht berichtet werden.

Silicium

Beim Silicium ist die Reichhaltigkeit der Oxydationsstufen groß. Zunächst ist hier das Monoxyd Si^{10}O (Oxydationsstufe zwei) zu nennen, das sich — ganz entsprechend dem Al_2O — gemäß $[\text{SiO}_2] + [\text{Si}] \rightleftharpoons 2 (\text{SiO})$ bildet und über das schon eine reichhaltige Literatur und praktische Anwendungen vorliegen. Es muß hier auf eine eingehende Darstellung verzichtet werden; eine ausführliche Literaturübersicht geben H. Schaefer und R. Hörnle⁹¹⁾.

In den Halogeniden des Siliciums und ihren Derivaten bzw. Hydrolysenprodukten sind, insbes. durch die umfassenden Arbeiten von R. Schwarz, alle Oxydationsstufen zwischen 1 und 4 nachgewiesen worden. Die nachstehende Tabelle möge dies belegen; eine Besprechung im einzelnen würde an dieser Stelle zu weit führen.

Verbindung	Oxydationsstufe
SiCl_4	4
$\text{Cl}_3\text{Si} \cdot \text{SiCl}_3$	3
$\text{Cl}_2\text{Si} \cdot (\text{SiCl})_n \cdot \text{SiCl}_3$ ⁹²⁾	3 und 2
$\text{Si}_{23}\text{Cl}_{58}$ ⁹³⁾	~ 2
$(\text{SiCl})_n$ ⁹⁴⁾	1

Oxydationsstufen des Siliciums in Chloriden

Anionen

Man pflegt es gelegentlich so hinzustellen, als ob die Anionen stets in der Edelgaskonfiguration vorkommen mit der negativen Ladung, die ihrem Abstand von dem entsprechenden Edelgase entspricht. Das trifft aber doch nur bei den einatomigen Anionen zu. Schon bei X_2 -Anionen finden sich andere Ladungen. So ist die durchschnittliche Ladung pro O-Atom in O_2^{2-} -1, im O_2^{1-} sogar nur $-1/2$. In den S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-} und S_6^{2-} -Ionen ist die Ladung entsprechend: $-2/3$, $-1/2$, $-2/5$, $-1/3$ usw. Ganz eigenartige Verhältnisse ergeben sich bei den Einlagerungen von K, Rb und Cs in das Graphitgitter, bei denen man wohl die Alkalimetalle als positiv geladen, die Graphitschichten entsprechend als negativ geladen ansehen muß. Auf ein C-Atom kommt dann beim KC_8 im Durchschnitt die Ladung $-1/8$, beim KC_{18} sogar

⁷⁶⁾ D. Cubicciotti, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4119 [1949].

⁷⁷⁾ W. Klemm u. W. Schüth, unveröffentlicht.

⁷⁸⁾ A. P. 2184705 [1939].

⁷⁹⁾ W. Klemm u. E. Voß, Z. anorg. allg. Chem. 251, 233 [1943].

⁸⁰⁾ Vereinigte Aluminium-Werke, DRP (V 38566 VIa) v. 9. 3. 1942; W. Klemm u. Mitarb., DRP-Anm. K 169388 v. 18. 8. 1943; P. Gross, Brit. P. 582579 u. 623923 (19. 4. 1944 bzw. 22. 3. 1945); A/S Aardal-Verk, Brit. Pat. 631585 v. 13. 12. 1946; F. C. Frary, Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. 38, 129 [1946]; W. Klemm, E. Voß u. K. Geiersberger, Z. anorg. allg. Chem. 256, 15 [1948].

⁸¹⁾ M. Heise u. K. Wieland, vgl. diese Ztschr. 62, 514 [1950].

⁸²⁾ F. Irmann, Helv. chim. Acta 33, 1449 [1950].

⁸³⁾ Über eine Bestimmung der Gleichgewichtsdaten für AlCl und seine thermodynam. Auswertung s. P. Weiss, Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwes. 3, 241 [1950].

⁸⁴⁾ Beobachtungen W. Fischer u. L. Simon sowie W. Klemm und Mitarb.; vgl. Naturforsch. u. Medizin in Deutschland, Bd. 24, S. 7 [1948].

⁸⁵⁾ E. Zintl u. Mitarb., Patent Protektorat Böhmen-Mähren I, 64745 [1938]; DRP 742330 der I.G. Farbenind. v. 2. 6. 1939.

⁸⁶⁾ G. Grube, A. Schneider, U. Esch u. M. Flad, Z. anorg. allg. Chem. 260, 120 [1949].

⁸⁷⁾ W. Klemm, K. Geiersberger, B. Schaefer u. H. Mindt, ebenda 255, 287 [1948]; DRP-Anm. K 169388 v. 18. 8. 1943.

⁸⁸⁾ Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12, 431 [1933].

⁸⁹⁾ E. J. Kohlmeier u. H. W. Retzlaff, Z. anorg. allg. Chem. 261, 248 [1950].

⁹⁰⁾ E. Zintl, W. Morawietz u. E. Gasting, ebenda 245, 8 [1940].

⁹¹⁾ Ebenda 263, 261 [1950].

⁹²⁾ Z. B. das schon länger bekannte Si_3Cl_4 ($= \text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{SiCl}_2 \cdot \text{SiCl}_2$) sowie das von R. Schwarz u. H. Meckbach (Z. anorg. allg. Chem. 232, 241 [1937]) dargestellte $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{24}$ ($= \text{Cl}_2\text{Si} \cdot (\text{SiCl}_2)_8 \cdot \text{SiCl}_3$).

⁹³⁾ Vgl. R. Schwarz u. Ch. Danders, Chem. Ber. 80, 444 [1947].

⁹⁴⁾ R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. 241, 395 [1939].

nur $-1/16$ ⁹⁵⁾. Man nahm bisher an, daß dies eine Besonderheit des Graphitgitters sei. Eine Untersuchung von *Hohmann*⁹⁶⁾ hat jedoch gezeigt, daß ganz ähnliche Verhältnisse bei den Alkalimetallverbindungen des Siliciums und Germaniums vorliegen. Während beim Na nur die Phasen NaSi und NaGe auftreten, die beim Erhitzen ohne Zwischenstufe in Na + Si bzw. Na + Ge zerfallen, bilden sich bei den schweren Alkalimetallen bei der thermischen Zersetzung von MeSi und MeGe Si- bzw. Ge-reiche Phasen, denen wahrscheinlich die Formeln MeSi₈ und MeGe₄ zukommen; in diesen würden die Si-Atome die Ladung $-1/8$, die Ge-Atome die Ladung $-1/4$ besitzen. Man erhält somit folgende Reihen der Alkalimetall-armsten Verbindungen:

KC ₁₆	KSi ₈	KGe ₄
RbC ₁₆	RbSi ₈	RbGe ₄
CsC ₁₆	CsSi ₈	CsGe ₄

⁹⁵⁾ Über die physikalischen Eigenschaften dieser Graphit-Verbindungen berichteten kürzlich *F. R. M. McDonnell*, *R. C. Pink* u. *A. R. Ubbelohde*, *J. Chem. Soc. [London]* 1951, 191; der Paramagnetismus von Graphit-Alkalimetall-Verbindungen ist übrigens schon früher von *Klemm* u. *Abitz* festgestellt worden, vgl. *Naturforsch. u. Medizin in Deutschland* 1939–1946, Bd. 26, 139/40.

⁹⁶⁾ *E. Hohmann*, *Z. anorg. allg. Chem.* 257, 113 [1948].

Die Zusammenstellung zeigt, daß den Graphitverbindungen eine Sonderstellung nicht zukommt, sondern daß sie nur Endglieder einer gleichmäßig verlaufenden Gesetzmäßigkeit sind.

Es wird die weitere – nicht ganz leichte! – Aufgabe sein, die Struktur dieser Si- und Ge-reichen Phasen aufzuklären und ferner die entsprechenden Verhältnisse in der 5. Gruppe (bei P, As, Sb, Bi) zu untersuchen, um den Übergang von den Polyhalogeniden (mit kettenförmigen Anionen) zu den Graphit-Verbindungen (mit Anionenschichten) und schließlich zum NaTi-Typ und anderen Strukturen mit dreidimensionalen Riesen-anionen voll zu erfassen. Mit derartigen Untersuchungen sind wir z. Zt. beschäftigt.

Wenn auch in dem vorstehenden Überblick nur ein Teil der Elemente behandelt werden konnte, bei denen neuartige Oxydationsstufen auftreten, so zeigt diese Übersicht doch, daß auch auf dem Gebiet der präparativen anorganischen Chemie in letzter Zeit bemerkenswerte Fortschritte erzielt worden sind, die zu grundsätzlichen neuen Erkenntnissen geführt haben und deren weitere Bearbeitung durchaus erfolgversprechend ist.

Eingeg. am 15. August 1951 [A 379]

Ultrarotspektroskopie als analytisches Hilfsmittel

Von Dr. W. LÜTTKE, Freiburg i. Br.*)

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

Nach einer Besprechung der apparativen und theoretischen Grundlagen der Ultrarotspektroskopie wird an Hand einiger Beispiele aus der organischen Chemie die Anwendungsmöglichkeit in der qualitativen und quantitativen Analyse erläutert.

Die neuere Entwicklung der analytischen Chemie ist dadurch gekennzeichnet, daß neben den bisher üblichen chemischen Untersuchungen in ständig wachsendem Maße auch physikalische Verfahren zur Lösung analytischer Probleme herangezogen werden. Dies ist wohl darin begründet, daß physikalische Methoden häufig schneller und einfacher zum Ziele führen, ohne dabei die zu untersuchende Verbindung chemisch anzugreifen oder gar zu zerstören; zudem liefern sie oft auch genauere Ergebnisse als die chemischen Verfahren.

Unter den physikalischen Analysenmethoden hat seit etwa 15 Jahren die Ultrarot-Spektroskopie¹⁾ vor allem für die organische Chemie eine außerordentliche Bedeutung gewonnen. So waren z. B. 1935 in USA etwa 20 UR-Spektrographen (fast ausschließlich an Forschungsinstituten) in Betrieb, während heute dort etwa 5000 derartige Geräte, und zwar vorwiegend in der Industrie, benutzt werden. Die UR-Spektroskopie wurde wohl zuerst in Deutschland (BASF Ludwigshafen 1930)^{2,3)} zur Lösung chemisch-technischer Aufgaben angewandt. Trotzdem ist die ausgedehnte neuere Entwicklung vor allem auf England, Frankreich und Amerika beschränkt geblieben. Erst kürzlich hat diese Methode auch in Deutschland wieder breiteres Interesse gefunden; es sei hier z. B. auf die Abhandlung von *R. Suhrmann*⁴⁾ über das Teilgebiet der CH-Banden hingewiesen. Auch auf der Bunsentagung (Marburg-L. Mai 1950) wurden mehrere Vorträge über UR-Spektroskopie gehalten.

Auf die Raman-Spektroskopie soll hier nicht näher eingegangen werden. Zur Lösung wissenschaftlicher Aufgaben (z. B. Strukturbestimmung) ist sie für sich allein sowie auch als Ergänzung von UR-Untersuchungen unentbehrlich geworden. Ihre Verwendbarkeit in der analytischen Praxis⁵⁾ ist jedoch grundsätzlich etwas enger begrenzt: im Gegensatz zur UR-Spektroskopie lassen sich feste oder gasförmige Proben nur relativ schwierig und farbige, fluoreszierende oder hochmolekulare Verbindungen überhaupt nicht untersuchen. Außerdem war die UR-Spektroskopie durch die heute übliche automatische Registrierung der Spektren überlegen. In der Raman-Spektroskopie war man bisher überwiegend auf die photographische Methode und die damit verbundene umständliche Auswertung von Schwärzungsmessungen angewiesen. Die neuerdings entwickelten

Registrierverfahren⁶⁾, die mit Hilfe von Sekundär-Elektronen-Vervielfachern arbeiten, eröffnen jetzt auch hier für quantitative Analysen wesentlich bessere Möglichkeiten.

Der UR-Spektralbereich erstreckt sich vom langwelligen Ende des Sichtbaren bis in die Gegend der Mikrowellen, d. h. also von 0,8 μ bis 20000 μ . Für analytisch-chemische Untersuchungen interessiert davon jedoch nur das Gebiet von etwa 1 bis höchstens 30 μ , oder in Frequenzeinheiten (Wellenzahlen) ausgedrückt, von etwa 10000 bis 350 cm^{-1} . Der Bereich von 0,8 bis 3 μ wird als nahes, der von 3 bis 30 μ als mittleres UR bezeichnet.

I. UR-Spektralphotometer

Bei der UR-Untersuchung durchstrahlt man eine Probe der Substanz (fest, flüssig oder gasförmig) mit einem kontinuierlichen UR-Spektrum und mißt dann Wellenlänge und Intensität der auftretenden Absorptionsbanden mit Hilfe eines UR-Spektralphotometers aus. Ein modernes, serienmäßig von der Industrie hergestelltes Gerät (Bild 1) besteht im allgem. aus folgenden Teilen:

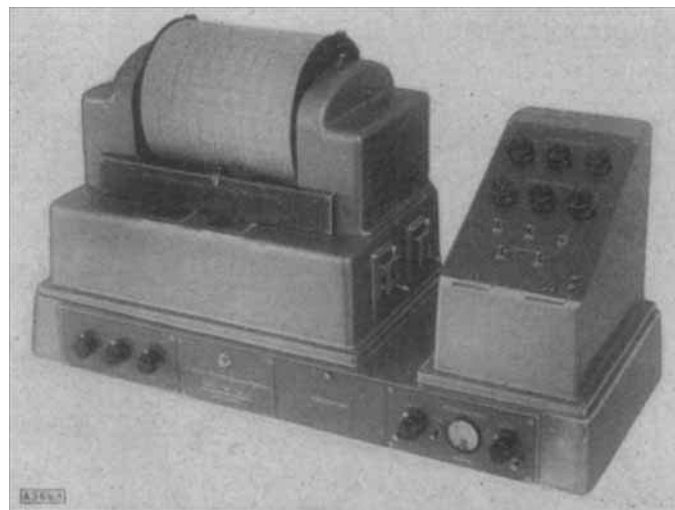


Bild 1. Außenansicht eines UR-Spektrographen (Perkin-Elmer Modell 21¹¹⁾)

^{*)} *D. H. Rank*, *R. V. Wiegand*, *J. opt. Soc. America* 36, 325 [1946]; *C. H. Miller*, *D. A. Long*, *L. A. Woodward*, *H. W. Thompson*, *Proc. phys. Soc. A* 42, 401 [1949]; *J. J. Heigl*, *B. F. Dudenbostel*, *J. F. Black*, *J. A. Wilson*, *Analyt. Chemistry* 22, 154 [1950].

^{*)} Erweiterte Fassung eines Vortrages, gehalten anlässlich der Studentenkurse auf der AICHEM IX in Frankfurt a.M. am 13. 7. 1950.

¹⁾ In den angelsächs. Ländern und in Frankreich ist die Bezeichnung: Infrarot-Spektroskopie üblich; es wäre vorteilhaft, wenn sich diese Ausdrucksweise auch in der deutschen Literatur einbürgern würde.

²⁾ *P. Gmelin*, *Chem. Fabrik* 3, 470 [1930].

³⁾ *E. Lehrer*, *Z. techn. Physik* 18, 393 [1937]; 23, 169 [1942]; *K. F. Luft*, *Angew. Chem.* B 19, 2 [1947]; *W. Siebert*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 54, 512 [1950].

⁴⁾ Diese Ztschr. 62, 507 [1950].

⁵⁾ *J. Goubeau*, *Z. angew. Physik* 1, 146 [1948]; vgl. auch ³⁾.