

Lehrer Dank abtatten zu können, Dank für die dem jungen Doktoranden und angehenden Privatdozenten in ungewöhnlich großzügiger Weise gewährte Freiheit zur selbständigen Entwicklung, Dank für das gestellte Dissertationsthema, das sich später als Quelle zu einer auch heute noch nicht abgebrochenen Reihe eigener Arbeitsgebiete erweisen sollte, Dank insbesondere für die Hilfe bei der 1938 in schwerer Zeit geheim durchgeführten Umhabilitation nach Zürich, Pfeiffers ehemaliger Wirkungsstätte,

wo Herr Prof. P. Karrer in menschlich wärmster Weise den Verfasser aufnahm.

Als ältester Pfeiffer-Schüler, der die akademische Laufbahn einschlug, darf er sich wohl gestatten, im Namen aller früheren und jetzigen Pfeiffer-Schüler dem hochverehrten Lehrer zum 75. Geburtstag neben dem herzlichsten Dank die innigsten Wünsche und Grüße zu übermitteln.

Robert Wizinger-Aust

## Komplexverbindungen in der anorganischen Chemie

Von Prof. Dr. FR HEIN, Jena, Chemisches Institut der Universität

Zahlreiche neue Ergebnisse sind erzielt worden und haben zur Abrundung der bisherigen Vorstellungen und zu neuen Erkenntnissen geführt. Nach einer allgem. Übersicht kann hier wegen Raummangel nur über die Kohlenoxyd-Komplexe, Stickoxyd-Komplexe, Komplexe in wasseranalogen Lösungssystemen, Komplexkonstitution und Bildung von Metallorganoverbindungen sowie eine kleine Auswahl weiterer wesentlicher Fortschritte berichtet werden.

### 1. Allgemeines

Die Komplexverbindungen lassen sich bezüglich der Bindungsverhältnisse in Normal- und Durchdringungskomplexe scheiden. Zwischen ihnen existieren die verschiedensten Übergänge. Bei den Normalkomplexen sind die Liganden (Ionen, Dipole) im wesentlichen elektrostatisch an das Zentralion fixiert, d. h., daß im Sinne Werners ein allseitig gleichförmig wirkendes Kraftfeld maßgeblich ist und daß, wie Kossel, Magnus u. a. dargelegt haben, die Kräftebeziehung wie in den Salzen bzw. Ionengittern durch das Coulombsche Gesetz geregelt wird. Diese Komplexe sind demgemäß zu einer normal reversiblen und gleichgewichtsmäßigen Sekundärdissoziation befähigt und enthalten daher fast durchweg nur Liganden derselben Art, sofern nicht das Ausmaß der Ionendeformation und der kristallographisch-energetischen Verhältnisse Ausnahmen herbeiführt. Typisch ist die leichte Austauschfähigkeit der Liganden, was neuerdings häufig mit radioaktiven Isotopen, z. B. am  $K[PbJ_3]$ ,  $K[BiJ_4]$  und  $K_2[HgJ_4]$  mit radioaktiven  $J^-$ -Ionen, nachgewiesen werden konnte.

Festigkeit und Ausmaß der Koordination sind entscheidend von den Größen der Liganden und Zentralionen abhängig. Damit hängt u. a. zusammen, daß die Neigung zur Komplexbildung von der Stellung im periodischen System bedingt wird, und daß diese Fähigkeit bei den besonders großvolumigen Elementen (Alkali- und Erdalkalimetalle) fast ganz bzw. weitgehend zurücktritt. Die von Werner erkannte Bedeutung der Raumverhältnisse für die Koordination war damit verständlich und gleichzeitig war dargetan, daß große Koordinationszahlen größere Zentralionen voraussetzen (vgl. die Oktamine der Erdalkalien  $[MeA_6]X_2$  oder Oktafluor-Komplexe wie  $K_4[PbF_6]$ ). Für die Festigkeit der Bindung ist natürlich ebenso maßgeblich die Ligandengröße, daneben aber auch die Größe des Dipolmomentes. Deswegen existieren z. B. einerseits viele Fluor- und Chlor-, aber relativ wenig Jod-Komplexe, andererseits gibt es nur wenige Thiohydrat- und Phosphin-Komplexe im Vergleich zu der ungeheuren Zahl der Aquo- und Ammin-Komplexe. Dipollose Molekeln sind nur dann zur Komplexbildung befähigt, wenn durch die Feldwirkung des Zentralions in ihnen ein Moment induziert wird. Sind die Dipole aber sehr sperrig gebaut, so geht die Neigung zur Komplexbildung auch sehr zurück, was z. B. die Dampfspannungen der Methyamine über Nickeltcyanid zeigen (Hertel). Selbstverständlich beeinflußt die Ligandengröße auch das Ausmaß der Koordination, was u. a. beim Studium der Methylinium-Addition an Lithiumchlorid festgestellt werden konnte (Simon).

Komplizierter werden die ganzen Verhältnisse durch die Polarisation bzw. Deformation, die sich sowohl auf Ionen wie auch auf Neutralliganden erstreckt und um so ausgesprochener in Erscheinung tritt, je höher geladen und kleiner einerseits die Zentralionen, und je größer und damit gewissermaßen weicher andererseits die Liganden sind<sup>1)</sup>.

Die Polarisation ist charakteristisch für die ausgesprochenen Vertreter der Gruppe der Durchdringungskomplexe, die

auch als typische Komplexverbindungen bezeichnet werden. Bezeichnend für sie ist die oft zu beobachtende Widerstandsfähigkeit (nach Urbain „robuste Komplexe“) und die Neigung zu irreversiblen Zersetzungen bei mangelnder Fähigkeit zu gleichgewichtsmäßigen Dissoziationen. Sie werden vorzugsweise von Übergangselementen gebildet wie Co, Cr, Fe, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni, Cu, Ag, Au, indem diese die Tendenz äußern, ihre äußeren Elektronenschalen zu denen der nachfolgenden Edelgase zu komplettieren (Sidgwick) und dadurch sog. Zwischenschalen auszubilden. Als Liganden kommen daher nur solche in Frage, die in der Lage sind, entweder einzelne Elektronen bzw. Elektronenpaare zur Verfügung zu stellen. Da hierbei aber ebenso wie bei der Bildung der Nichtelektrolytmolekeln kein einseitiger Elektronenübergang erfolgt<sup>2)</sup>, vielmehr das im Sinne von Lewis bindende Elektronenpaar beiden Partnern mehr oder weniger gleichzeitig angehört, wird hier der Zusammenhalt des Komplexes durch Atombindungen bewirkt. Dies erklärt sowohl die Reaktionsträgheit wie auch die geringe Neigung zur Dissoziation und hat außerdem die wichtige Konsequenz, daß die Bindungen gerichtet sind. Die wellenmechanische Behandlung hat gezeigt, daß nicht nur die Annahme von Elektronenpaaren als Bindungsträgern zu Recht besteht (Heitler), sondern daß die Kombination (Hybridisierung) der stabilen Quantenbahnen, die nach dem Pauli-Verbot für die Elektronenpaarung verfügbar sind, zu sog. Zwitterbahnen auch die typischen Koordinationszahlen und ihre geometrische Ausrichtung (Tetraeder, Planquadrat, Oktaeder usw.) vorzeichnet (L. Pauling). Die Starrheit der Bindung und ihrer Richtung lassen nun auch begreifen, daß beim Aufbau derartiger Komplexe häufig mehrere verschiedenartige Liganden vom Zentralatom fixiert werden können, und daß in solchen Fällen auch Isomeren (geometrische und optische Isomerie, Ionisationsmetamerie und Hydratisomerie, Koordinationsisomerie usw.) sowie Mehrkernkomplexe möglich sind. Zu diesen Durchdringungskomplexen, die sich wegen der Besonderheit ihrer Bindung chemisch vielfach wie organische Substanzen verhalten, gehören vor allem auch die zahlreichen Kobalt-Komplexe. Gerade hier trifft daher die Wernersche Vorstellung von dem allseitig gleichförmigen Kraftfeld des Zentralatoms nicht zu.

Das Auftreten der koordinativen Atombindung kann auch an physikalischen Veränderungen sehr deutlich erkannt werden. Erwähnenswert ist u. a. die starke Abstandsverringering, die z. B. für den Übergang  $[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_4]^{2+}$  in Bezug auf die Co-N-Distanz fast 25% beträgt und dazu führt, daß  $[Co(NH_3)_6]J_2$  und  $[Co(NH_3)_4]J_3$  fast volumengleich sind. Sehr bezeichnend sind auch die magnetischen Veränderungen, die mit derartigen Vorgängen verbunden sind. So verliert sich z. B. beim Einbau des  $Fe^{2+}$ -Ions in Komplexe wie  $K_4[Fe(CN)_6]$  und  $[Fe(Dipy)_3] Cl_2$  vollständig der Paramagnetismus (ca. 5,3 Bohrsche Magnetonen) dieses Ions, d. h. die betreffenden Komplexe sind diamagnetisch, während die Normalkomplexe wie  $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$  und  $[Fe(OH_2)_6]SO_4$  denselben Magnetismus (ca. 5,3) zeigen. Die Ursache liegt darin, daß die den Magnetismus des  $Fe^{2+}$ -Ions bedingenden ungepaarten Elektronen beim Eintritt

<sup>1)</sup> Vgl. den Aufsatz von G. Hesse, S. 237.

<sup>2)</sup> Eine gewisse Ausnahme findet sich nur in einzelnen Fällen, z. B. beim NO.

in die edelgasförmige Zwischenschale der Durchdringungskomplexe durch Paarung gleichzeitig ihren Spinausgleich finden. Die Beispiele zeigen zugleich, wie maßgeblich die Natur der Liganden die eine bzw. andere Komplexform begünstigt. Dies offenbart sich auch darin, daß das  $[\text{F}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]$  wie alle anderen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe erwartungsgemäß diamagnetisch ist, das  $[\text{CoF}_6]^{\text{III}}$  aber trotz Ableitung vom 3-wertigen Co dessen Paramagnetismus besitzt und somit einen Normalkomplex darstellt.

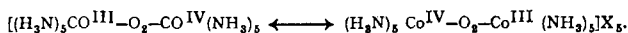
Auch an dem Auftreten von charakteristischen Raman-Frequenzen, die auf die koordinativen Atombindungen, wie Co-N im  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{\text{3+}}$ , zurückgehen, kann man die Ausbildung von Durchdringungskomplexen feststellen. Und schließlich ist es diesem Komplex typ eigen, daß einerseits die Elektronendichte zwischen Zentralatom und Haftatom des Liganden an keiner Stelle auf den Wert Null heruntersinkt, andererseits kein Austausch der Liganden mit gleichartigen Ionen aus der Lösung erfolgt. Letzteres wurde u. a. für  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{\text{3-}}$  und  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{\text{3-}}$  festgestellt, die demgemäß auch im Gegensatz zu den austauschfähigen und daher Normalkomplexe darstellenden Ionen  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{\text{3-}}$  und  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{\text{3-}}$  in optisch aktive Isomere zerlegt werden konnten.

Die Neigung, Durchdringungskomplexe zu bilden, ist bei den Übergangsmetallen häufig so groß, daß die Bildung auch dann eintritt, wenn die Gesamtzahl der verfügbaren Elektronen gar nicht zur Komplettierung einer Edelgaszwischenschale ausreicht. Beispiele hierfür haben wir u. a. im  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , im  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  und im  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  mit 17 bzw. 15 bzw. 16 Elektronen in der Zwischenschale, die demgemäß auch als unvollkommene Durchdringungskomplexe bezeichnet werden. Das  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  enthält im Gegensatz zum  $\text{Fe}^{\text{3+}}$ -Ion nur 1 ungepaartes Elektron und weist demgemäß lediglich den Paramagnetismus von 1.73 Bohrschen Magnetonen auf, während die  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Komplexe ebenso wie die  $\text{Cr}^{\text{3+}}$ -Ionen 3 ungepaarte Elektronen besitzen und daher hier magnetisch nicht zwischen Normal- und Durchdringungskomplex unterschieden werden kann. Der  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{\text{2-}}$ -Komplex ist mit seiner 16-Elektronenzwischenschale wie die analog konstituierten  $\text{Pt}^{\text{II}}$ - und  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplexe infolge paarweiser Unterbringung aller Elektronen diamagnetisch, wobei dieses Verhalten nach L. Paulings Ableitungen gleichzeitig mit planer Anordnung der vier Liganden verbunden ist. Dies konnte nicht nur durch die Strukturuntersuchung, sondern auch durch Darstellung entsprechender Isomerenpaare des Methylbenzylglyoxim-nickels bestätigt werden.

Die Tendenz zur Bildung von Durchdringungskomplexen ist häufig auch die Ursache für die Stabilisierung ungewohnter Valenzstufen, so bei den Co-Komplexen, die im Gegensatz zu den gewöhnlichen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Salzen Co fast durchweg 3-wertig enthalten. Beim  $\text{K}_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  kann das 19. Elektron nur auf einer hier instabilen 4d-Bahn untergebracht werden; die Tendenz, dieses Elektron abzustößen, ist so groß, daß es spontan Wasser unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zersetzt.

J. Lifschitz konnte vor einiger Zeit vom 4-zähligen Nickel Komplexe mit Stilbendiamin und Phenyläthylendiamin, wie z. B.  $[\text{Ni}(\text{Stien})_2](\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_2$ , beschreiben, die in einer blauen paramagnetischen und einer isomeren gelben diamagnetischen Form auftreten, die nach allem im Verhältnis von Normal- zu Durchdringungskomplex zueinander stehen und sich leicht ineinander umwandeln lassen.

Auf die Bedeutung der Mesomerie für die Komplexchemie wurde u. a. von Gleu bei der Diskussion der Konstitution der Peroxo-2-Kernkomplexe des Kobalts hingewiesen, die durch die merkwürdig ungleichen Valenzstufen III und IV der beteiligten Co-Atome um so mehr auffallen, als gerade dadurch eine relativ größte Stabilität erreicht zu werden scheint. Unter Beachtung des Umstandes, daß nur eines der beiden Co-Atome bei der Oxydation in den 4-wertigen Zustand übergeht, ergibt sich bei Annahme einer elektromeren Verschiebung über die  $\text{O}_2$ -Brücke die Möglichkeit einer Symmetrierung gemäß:



D. h. daß infolge der angedeuteten Mesomerie trotz Verlust eines Elektrons beide Co-Atome im Vollbesitz einer kompletten Zwischenschale erscheinen, wobei die Resonanzenergie die Stabilitäts-

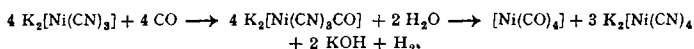
tätserhöhung bedingt. In ähnlicher Weise scheinen sich auch die Besonderheiten der tiefvioletten eigentümlichen Komplexsalze des Antimons von der Zusammensetzung  $\text{Me}_2[\text{SbCl}_6]$  durch Mesomerie deuten zu lassen. Trotz der Isomorphie mit den  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ -Komplexen  $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$  kann das Antimon in diesen Verbindungen nicht 4-wertig sein, da kein Paramagnetismus beobachtet wurde (Asmussen).

Gerade die elektronentheoretische Aufklärung der Besonderheiten der Durchdringungskomplexe hat den Weg zu einem Verständnis dafür gebahnt, daß so ausgesprochene Übergangsmetalle wie Mangan und Eisen in der Fähigkeit zur Komplexbildung deutlich hinter dem Kobalt und Chrom zurücktreten. W. Billz und W. Klemm zeigten, daß dieses Verhalten, das an die Verhältnisse bei edelgasähnlichen Metall-Ionen erinnert, damit zusammenhängt, daß im  $\text{Mn}^{\text{2+}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{3+}}$ -Ion Ionen vorliegen, in welchen die 3d-Untergruppe gerade zur Hälfte besetzt ist. Das verursacht bei der Beanspruchung sämtlicher 5 3d-Bahnmöglichkeiten (Besetzung mit je einem Elektron!) eine gewisse Ausgeglichenheit und damit eine verhältnismäßige Stabilisierung. Die Neigung, mit Neutralliganden Durchdringungskomplexe zu liefern, ist daher deutlich geringer ausgeprägt, und wegen der damit parallel laufenden Bevorzugung des Normalkomplex typs mit elektrostatischer Kräftebeziehung kommt es bei Gegenwart von Wasser auch kaum zur Ammoniakat-Bildung\*), da das Wasser mit seinem größeren Dipolmoment hier als Ligand bevorzugt wird.

## 2. Kohlenoxyd-Komplexe

Bereits der Entdecker der Metallcarbonyle, L. Mond, hatte angesichts des ungewöhnlichen und mit den damaligen Valenzvorstellungen gar nicht vereinbaren Verhaltens dieser Substanzen die Vermutung geäußert, daß sie als Komplexverbindungen aufzufassen seien. Dies wurde in den vergangenen 25 Jahren vollauf bestätigt.

Längst geläufig war, daß CO in Komplexen wie  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$  bzw.  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$  ebenso wie  $\text{NH}_3$  usw. als Komplexligand auftritt. Manchot konnte nun als erster auch eine unmittelbare Bildung eines reinen Metallcarbonyls ( $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ) aus einer typischen Komplexverbindung dartun, indem er CO auf  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$  einwirken ließ. Dabei vollzieht sich, wie oft in solchen Fällen, nach anfänglicher Anlagerung eine Disproportionierung:



Das ausgesprochen salzunähnliche Verhalten des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , d. h. vor allem Nichtelektrolytcharakter, Unlöslichkeit in Wasser, gute Löslichkeit in indifferenten organischen Medien, flüssige Beschaffenheit und hohe Flüchtigkeit, Farblosigkeit und diamagnetisches Verhalten sprachen ebenso wie die Bildung dafür, das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  den Komplexen zuzurechnen.

Hieber fand außerdem, daß in den reinen Metallcarbonylen das CO durch typische Komplex-Liganden wie  $\text{NH}_3$ , Pyridin, Phenanthrolin, Halogen und NO substituiert werden kann, ohne daß sich die Koordinationsverhältnisse des Zentralatoms grundsätzlich ändern. Verbindungen wie  $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_5\text{Phen}]$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_5\text{NO}]$  lassen dies zur Genüge erkennen.

Hieber hat neuerdings festgestellt, daß auch da, wo sich die Reaktion des CO auf einfache Verbindungen, z. B. Metallhalogenide erstreckt, zum mindesten vorübergehend Zwischenkomplexe entstehen, die erst bei weiterer CO-Einwirkung in das zugehörige reine Metallcarbonyl übergehen. Beispiele sind die Bildung des  $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_x$  aus  $\text{IrCl}_3$  mit  $\text{IrCl}_2(\text{CO})_2$  und  $\text{IrCl}(\text{CO})_3$  als Zwischenkomplexen, die Reaktion des  $\text{Ru}_3\text{J}_3$  mit CO, die über  $\text{Ru}_2(\text{CO})_8$  unter Mitwirkung von Silber zum  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  führt, und die Umsetzung des  $\text{Co}_2\text{J}_2$  zum  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , die unter spontaner Jod-Abgabe verläuft und an das intermediäre Auftreten des Komplexes  $\text{Co}_2\text{J}_2\cdot\text{CO}$  gebunden ist. Bei Gegenwart von Kobaltmetall kann dieses mit dem freiwerdenden Jod erneut  $\text{Co}_2\text{J}_2$  bilden und über dieses analog in das  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  übergeführt werden. So erklärt sich die katalytische Jod-Wirkung bezüglich der Metallcarbonyl-Bildung unter den Bedingungen der Hochdrucksynthese. Mit Schwefel, der in gleicher Weise diese Reaktionen beschleunigt, entstehen ebenfalls Zwischenkomplexe, von denen der des Eisens der Formel  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_8$  entspricht.

Die unmittelbare Bildung der Me-carbonyle aus den Elementen und CO, die komplexchemisch ein Novum darstellt und zu der Bezeichnung Elementkomplexe berechtigt, ist übrigens nur

\*) Nach unveröffentlichten Unters. von E. Weitz u. M. Kampf (Dissert. Halle-S. 1925) lassen sich aus  $\text{NH}_4$ -salzhaltigen Mangan(II)-salzlösungen mit  $\text{NH}_3$  Komplexe isolieren, die ganz den von E. Weitz u. H. Müller (1925) beschriebenen  $\text{Fe}(\text{II})\text{-NH}_3$ -Komplexen entsprechen.

beim Fe, Ni und Co möglich und versagt bei den Platinmetallen sowie Cr, Mo und W.

Für das  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ist außerdem bezeichnend, daß es trotz vielfältiger Bemühungen bisher nur auf nassem Wege, nämlich nach Job durch Einwirkung von CO auf Suspensionen von  $\text{CrCl}_3$  in ätherischer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung, die für sich zu den Phenylchrom-Verbindungen führen, gewonnen werden konnte. Tiefe Temperatur ( $-70^\circ$ ) und hoher Druck waren dabei günstig.

Der Vergleich der reinen Metallcarbonyle läßt nun bezüglich der Zusammensetzung und der Stabilität eine bemerkenswerte Abhängigkeit von der Stellung der betreffenden Metalle im periodischen System erkennen:

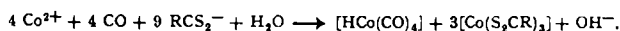
VI	VII	VIII	I	
		8	9	10
$\text{Cr}(\text{CO})_6$		$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$		$\text{Ru}(\text{CO})_5$	$\text{Rh}_2(\text{CO})_8$	$\text{Cu}_2(\text{CO})_2$
$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{Re}_3(\text{CO})_{10}$	$\text{Os}(\text{CO})_5$	$\text{Ir}_2(\text{CO})_8$	

Hiernach nimmt der CO-Gehalt regelmäßig mit steigender Gruppennummer ab unter Zwischenschaltung von mehrkernigen Doppelmolekeln in den ungeradzahigen Vertikalkolonnen. Diese Erscheinung wurde erst durch die moderne Elektronentheorie der Valenz befriedigend gedeutet, wodurch auch die Auffassung all dieser Substanzen als Komplexverbindungen gerechtfertigt wurde. Im übrigen ist bezeichnend, daß nur Metalle der Übergangselementreihen zur Bildung echter Metallcarbonyle befähigt sind.

Einen bemerkenswert systematischen Gang der Zusammensetzung erkennt man auch bei den Metallcarbonyl-halogeniden maximaler CO-Beladung:

	$(\text{CO})_6\text{FeX}_2$			$(\text{CO})_4\text{CuCl}$
$(\text{CO})_6\text{ReX}$	$(\text{CO})_6\text{OsX}_2$	$(\text{CO})_5\text{IrX}$	$(\text{CO})_5\text{PtX}_2$	$(\text{CO})_3\text{AuCl}$
	$(\text{CO})_4\text{OsX}$			

Zu den interessantesten Derivaten der Metallcarbonyle gehören die von Hieber entdeckten Metallcarbonyl-wasserstoffe, die in der Regel über die sog. Basenreaktion erhalten werden:  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-}$ . Diese Verbindungen –  $\text{HRe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ,  $\text{HRh}(\text{CO})_4$ ,  $\text{HIr}(\text{CO})_4$  – sind durchweg fast farblose, sehr flüchtige Flüssigkeiten, die an sich keine Elektrolyteigenschaft besitzen, auf Grund ihrer Fähigkeit zur Salzbildung aber den Pseudosäuren zugerechnet werden müssen. Sie sind sehr instabil und neigen zur Wasserstoff-Abgabe, was sich auch in ihrer starken Reduktionskraft z. B. gegenüber Methylenblau äußert. Der Kobalt-carbonyl-wasserstoff bzw. das zugehörige Anion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  wird überdies so angestrebt, daß die Bildung auch auf dem Weg der Hochdruck-synthese bei Gegenwart von  $\text{H}_2$  bzw. H-Verbindungen möglich ist bzw. direkt aus geeigneten  $\text{Co}^{2+}$ -Salzen erfolgt:



An Salzen konnten neuerdings von Hieber in flüssigem  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ,  $\text{CaFe}(\text{CO})_4$  usw. hergestellt werden. Schwermetalle ergeben nur in komplexem Gewande echte Salze wie  $[\text{Co}(\text{Phen})_3]$ ,  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]_2$  bzw.  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , während sonst Gebilde von Pseudosalzcharakter wie  $[\text{HgFe}(\text{CO})_4]_x$ ,  $[\text{Hg}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]$ ,  $[\text{Ti}(\text{CO})_4\text{Co}]$  usw. entstehen, die den Mehrkerncarbonylen von der Art des  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  usw. zugerechnet werden müssen. Vom  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und auch vom  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und den anderen Hexacarbonylen konnten keine H-Derivate und entsprechende Metallverbindungen dargestellt werden. Offensichtlich ist dies auf die symmetrische Struktur und die dadurch bedingte relative Stabilität dieser Substanzen zurückzuführen.

Wie erwähnt, kann das CO durch andere Liganden ersetzt werden, wenn man die betreffenden Substanzen unter passenden Bedingungen – genügend langes Erwärmen unter Luftausschluß – wirken läßt, wobei dritte Verbindungen (Pyridin) häufiger als Schrittmacher vorteilhaft zugegen sind. Für das  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ist dabei bezeichnend, daß es infolge seiner raum-koordinativen Unausgeglichenheit primär Vorverbindungen wie  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_5$  eingeht, in welchen das Eisen seine maximale Koordinationszahl 6 betätigt.

Außer den schon genannten Vertretern dieser Koordinations-Derivate wären u. a. noch anzuführen  $(\text{OC})_4\text{CrPhen}$  bzw.  $(\text{OC})_5$

$\text{Cr}(\text{Phen})\text{Py}$ , für die auch Analoga beim Mo und W existieren, weiterhin das  $(\text{OC})_5\text{RePy}_2$  sowie die kürzlich von Reppe beschriebenen Phosphin-, Arsin- und Stibin-Derivate, z. B.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_7)_3\text{P}(\text{Ni}(\text{CO})_3)_2$ ,  $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsNi}(\text{CO})_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PFe}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , die sich z. T. als Vorkatalysatoren der Acetylen-Cyclisierung bewährt haben.

Alkohole liefern Produkte wie  $(\text{OC})_5\text{Fe-HOR}$ , die wie das  $(\text{OC})_5\text{Fe-HOCH}_3$  auffallenderweise nicht nur in organischen Medien ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), sondern auch in Wasser spielend löslich sind. Während die Alkohole lediglich als Neutralliganden nebenvallent gebunden an die Stelle des CO treten, ist die Wirkung der Mercaptane tiefgreifender, da unter Wasserstoff-Entbindung gleichzeitig normale Valenzbindung erfolgt. Es sei das aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$  erhältliche  $(\text{OC})_5\text{FeSC}_6\text{H}_5$  genannt, das überraschenderweise auch mittels Diphenyldisulfid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$  gewonnen werden kann.

Bezüglich der Konstitution der Metallcarbonyle und ihrer Derivate konnte schon aus ihren Eigenschaften auf den Charakter von Durchdringungskomplexen geschlossen werden. In der Tat läßt nur diese Vorstellung, wonach bei der Bildung dieser Substanzen eine edelgasähnliche Elektronenzwischenschale angestrebt wird, die Zusammensetzung und das ungewöhnliche Verhalten derselben befriedigend deuten. Nach Sidgwick wird das sofort offenbar, wenn man etwa  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  einander gegenüberstellt. Das Chrom mit seinen 6 Außenelektronen bedarf zur Komplettierung der Krypton-Schale noch 12 Elektronen, die ihm hier die 6 je ein Elektronenpaar zur Verfügung stellenden CO-Molekeln anteilig liefern, wobei gleichzeitig infolge wellenmechanischer Wechselbeziehungen oktaedrische Ausrichtung der Liganden erfolgt. Die Metalle der 6. Gruppe benötigen also hiernach in Übereinstimmung mit den Tatsachen gerade 6 CO-Molekeln zur Carbonyl-Bildung. Beim Eisen mit 8 Außenelektronen sind entsprechend nur 5 CO-Molekeln nötig, während beim Nickel (10 Außenelektronen) bereits 4 CO-Molekeln genügen, um die Valenzschale auf 18 Elektronen zu ergänzen. Damit ist also nicht nur die Zusammensetzung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  theoretisch begründet, sondern gleichzeitig auf Grund der Wellenmechanik die Möglichkeit gegeben, die durch Strukturanalyse gefundene tetraedrische Anordnung der 4 CO-Liganden theoretisch abzuleiten. Dies erscheint besonders erwähnenswert, da der  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplex mit seinen lediglich 16 Elektronen in der Zwischenschale plane Anordnung der Liganden, wiederum in Übereinstimmung mit der Theorie, aufweist.

Entsprechend der Durchdringungskonstitution der Metallcarbonyle sind sie auch alle diamagnetisch und mehr oder weniger farblos, was sie ebenfalls stark von den sonstigen, meist salzartigen Verbindungen der jeweiligen zentralen Metallatome unterscheidet.

Auf der gleichen Basis wird es auch verständlich, daß die Carbonyle der Metalle mit ungeraden Ordnungszahlen (Co, Re usw.) dimerisiert sind. Erst durch diese Verdoppelung wird erreicht, daß sich die Zwischenschalen der radikalartigen Gebilde wie  $\text{Co}(\text{CO})_4$  mit nur  $9 + 4 \times 2 = 17$  Elektronen auf 18 Elektronen ergänzen, indem beim Zusammentritt zum  $(\text{OC})_4\text{Co}:\text{Co}(\text{CO})_4$  ein beiden Molekelhälften gleich anteiliges Elektronenpaar gebildet wird.

Auch die Metallcarbonyl-wasserstoffe werden so befriedigend gedeutet. Summiert man z. B. in gleicher Weise die maßgeblichen Elektronen der im  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  vorhandenen Partner, so gelangt man wiederum zur kompletten Krypton-Schale. Und jetzt wird auch begreiflich, weshalb die entsprechende Kobalt-Verbindung nur ein H-Atom enthalten kann gemäß der Formel  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ : Das Radikal  $\text{Co}(\text{CO})_4$  benötigt ja nur noch 1 Elektron zur Ergänzung und dazu bedarf es lediglich der Angliederung eines H-Atoms. Daß das Proton an sich dabei überflüssig ist, beweist die Existenz der Salze wie  $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{CO})_4]$ , in denen das Anion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  die komplette Schale besitzt.

Auch die Schwermetallderivate der Carbonylwasserstoffe von Mehrkernkomplexcharakter wie  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2\text{Zn}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{Ti}$  lassen sich vielfach in gleicher Weise als komplette Durchdringungskomplexe deuten, was nach Fr. Hein ebenso für die metallorganischen Derivate wie z. B.  $[(\text{CH}_3\text{Hg})_2(\text{CO})_4\text{Fe}]$ ,  $[(\text{Ar}_2\text{Pb})_2(\text{CO})_4\text{Fe}]$  und  $[\text{R}_2\text{Pb}(\text{OC})_4\text{Fe}]_2$  zutreffen dürfte. Jedenfalls sprechen die Eigenschaften durchaus dafür und nur

bei gewissen Mehrkerncarbonylen wie  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}]$  sind kompliziertere Verhältnisse festzustellen.

Für verschiedene Vertreter der Metallcarbonyl-halogenide treffen diese Überlegungen ebenfalls voll zu. Es sei das durch  $\text{J}_2$ -Einwirkung auf  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  erhältliche  $[(\text{OC})_4\text{FeJ}_2]$  genannt, in welchem die beiden J-Atome, die die 5. CO-Molekel substituiert haben, je 1 Elektron anteilig beisteuern. Der Charakter des vollständigen Durchdringungskomplexes offenbart sich auch hier wieder im Diamagnetismus dieser Verbindung, was gleichzeitig starke Polarisierung und damit auch nichtionogene, d. h. komplexe Bindung der Halogenatome bedeutet. Dies erscheint hier um so auffälliger, als das  $\text{FeJ}_2$  Paramagnetismus zeigt und demgemäß die CO-Addition, durch die man ebenfalls zum  $[(\text{OC})_4\text{FeJ}_2]$  gelangen kann, erst die richtige komplexe Bindung des Jodes zur Folge hat. Möglich ist diese Erscheinung allerdings nur, wenn die Halogenatome so leicht wie hier polarisierbar sind.

Die Koordinationsderivate der Metallcarbonyle lassen sich gleichfalls weitgehend als Durchdringungskomplexe deuten. Das geht schon daraus hervor, daß die Molekeln z. B., die das CO substituieren, durchweg Haftatome mit unbeanspruchten Elektronenpaaren enthalten, die ebenso wie diejenigen der verdrängten CO-Molekeln anteilig in den Verband der Zwischenschale eintreten. So ergeben sich z. B. für  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[(\text{OC})_3\text{CrPy}_3]$  und das  $[(\text{OC})_2\text{NiPhen}]$  bzw.  $[(\text{OC})_3\text{NiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  wiederum komplette Krypton-Schalen mit je 18 Elektronen. Öfters kommt es jedoch lediglich zur Ausbildung unvollkommener Durchdringungskomplexe, zu denen u. a. die Alkohol- und Mercaptan-Derivate gehören dürften.

Eine Besonderheit stellen auch die Nitrosylmetallcarbonyle dar, die bei Einwirkung von Stickoxyd auf die reinen Metallcarbonyle unter Verdrängung von CO entstehen. Dabei liefert das  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  das  $[(\text{ON})_2\text{Fe}(\text{CO})_2]$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  das  $[\text{ONCo}(\text{CO})_3]$ , intensiv rote Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung dadurch bedingt ist, daß das NO nicht nur ein Elektronenpaar anteilig zur Verfügung stellt, sondern gleichzeitig sein ungepaartes Elektron vollständig an das Metallatom abgibt. Letzteres wird dabei in seiner Wertigkeit um je eine Stufe reduziert und nimmt demgemäß hier sogar negative Ladungen an, die durch die positiven  $\text{NO}^+$ -Liganden, die übrigens isoster mit dem CO sind, ausgeglichen werden. Berücksichtigt man also, daß das NO insgesamt 3 Elektronen beisteuert, so ergeben sich für  $[(\text{ON})_2\text{Fe}(\text{CO})_2]$   $2 \times 3 + 8 + 2 \times 2 = 18$  und für  $[\text{ONCo}(\text{CO})_3]$   $3 + 9 + 3 \times 2 = 18$  wiederum Krypton-Zwischenschalen. Beide Verbindungen sind daher ebenso wie das mit ihnen isostere  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  diamagnetisch und tetraedrisch konstituiert.

Abschließend sei auf das Carbonylborin  $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{CO}$  hingewiesen, durch dessen Bildung *Schlesinger* erstmalig die Anwesenheit des  $\text{BH}_3$  im thermischen Dissoziationsgleichgewicht des  $\text{B}_2\text{H}_6$  nachwies. Die Entstehung des gasförmigen  $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{CO}$ , das bei Raumtemperatur allmählich wieder in  $\text{B}_2\text{H}_6$  und 2 CO zerfällt, ist elektronisch leicht zu verstehen, da das CO mit seinem



### 3. Stickoxyd-Komplexe

Stickoxydkomplexe sind schon lange bekannt, etwa das Nitroprussidnatrium  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  bzw. die NO-Addukte von Eisen- und Kupfer(II)-salzen, z. B. das  $\text{ON} \cdot \text{FeHPO}_4$ . Ihre Konstitution ist erst klarer geworden, nachdem sich herausstellte, daß das Stickoxyd darin verschieden gebunden sein kann. Meist liegt die Bindung als positive  $\text{ON}^+$ -Gruppe (Nitrosyl) vor, gelegentlich aber auch in negativer Form  $-\text{ON}^-$  = Nitrosogruppe – und selten findet man das NO lediglich als neutralen und dann leicht abgebbaren Liganden.

Reine Nitrosylkomplexe sind kaum vorhanden. Die beschriebenen Vertreter leiten sich vom Eisen ab und der NO-reiche davon, das von *Manchot* aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und NO im Schießrohr bereitete  $\text{Fe}(\text{NO})_4$  ist im Bau noch ungeklärt. Fast scheint das feste und tiefgefärbte Produkt ein Derivat der  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  gemäß der Formel  $(\text{ON})_2\text{FeN}_2\text{O}_4$  zu sein, da es sich mit Xanthogenaten zum  $(\text{ON})_2\text{Fe}(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)_2$  und Hyponitrit umsetzt.

Die andere Verbindung ist von *Hieber* beschrieben und wurde von ihm gemäß der Darstellung aus  $(\text{ON})_2\text{FeJ}$  und Ag als  $(\text{ON})_2\text{FeFe}(\text{NO})_2$  formuliert. Das  $(\text{ON})_2\text{FeJ}$  erhält man entweder durch Jod-einwirkung auf das oben beschriebene  $(\text{ON})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$  oder durch Umsetzung von  $\text{FeJ}_3$  allein mit NO. Verbindungen

mit der Gruppierung  $(\text{ON})_2\text{Fe}$  trifft man öfters, z. B. im roten Roussinsalz  $[(\text{ON})_2\text{FeS}]_2\text{K}_2$ , in welches das Jodid mit  $\text{K}_2\text{S}$  übergeht. Analog liefert Fixiersalz damit das  $(\text{ON})_2\text{FeS}_2\text{O}_3\text{Na}$ , ein Typ, der auch beim Co und Ni anzutreffen ist. Behandlung von  $\text{Fe}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  mit NO liefert das gleich gebaute  $[(\text{ON})_2\text{Fe} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5]_2$ , für das Gegenstücke auch wieder vom Co und Ni bekannt sind. Keiner dieser Komplexe läßt sich mittels untersalpetriger Säure herstellen, woraus auf eine voneinander unabhängige Bindung der NO-Gruppen an das Zentralatom geschlossen werden kann. Das gleiche ist auch für das von *Weitz* beschriebene Addukt  $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{NO})_2$  anzunehmen, da dieses mit frischem FeS das schwarze Roussinsalz  $[\text{ONFe}\{\text{SFe}(\text{NO})_{2/3}\}_3]\text{K}$  liefert, das man nach *Manchot* auch aus  $\text{ONFeSO}_4$  und rotem Roussinsalz  $[(\text{ON})_2\text{FeS}]_2\text{K}_2$  bereiten kann.

Der sonach bevorzugte  $(\text{ON})_2\text{Fe}$ -Komplex stellt aber nicht die maximale NO-Beladung des Eisens dar, da man aus  $\text{FeCl}_3$  sogar das flüchtige und monomere  $[(\text{ON})_3\text{FeCl}]$  gewinnen kann, das als einzige dieser Verbindungen einen vollkommenen Durchdringungskomplex mit einer Krypton-Schale ( $3 \times 3 + 7 + 2$ ) repräsentiert. Da man beim Eisen  $(\text{ON})_n\text{FeX}_m$ -Komplexe verschiedener NO-Beladung kennt ( $n = 1, 2, 3$ ) und diese z. T. ineinander überführbar sind, ergibt sich wiederum, daß die NO-Liganden unabhängig voneinander dem Fe-Atom zugeordnet sind. Die Gruppierung  $(\text{ON})_2\text{Fe}$  kann schließlich auch mit Neutralliganden zu Durchdringungskomplexen zusammentreten, was nicht nur die Existenz des  $[(\text{ON})_2\text{Fe}(\text{CO})_2]$ , sondern auch des  $[(\text{ON})_2\text{FePhen}]$  eindringlich dartut. Gerade diese Verbindungen beweisen aber auch, daß das Stickoxyd in ihnen als  $\text{ON}^+$ -Gruppe koordiniert ist.

Die Kobalthalogenide liefern auf trockenem Wege mit NO ebenfalls Addukte  $(\text{ON})_2\text{CoX}$ , die sogar stabiler als die entsprechenden Eisen-Verbindungen sind und in gleicher Weise einen Abfall der Beständigkeit vom Jodid zum Chlorid erkennen lassen. Angesichts der Stabilitätsverhältnisse überrascht es, daß in wäßriger Lösung keine Neigung zu ihrer Bildung besteht. Schwieriger reagieren die Nickelhalogenide mit NO. Es bilden sich nur Komplexe der Formel  $\text{Ni}(\text{NO})\text{J}$  (schwarzgrün), die sich mit KCN zum  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{NO}]$  und mit Fixiersalz zum  $\text{K}_2[\text{ON} \cdot \text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  umsetzen. Das zugehörige blaue Hydroxyd  $\text{ON} \cdot \text{NiOH}$  wurde aus  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und feuchtem NO gewonnen. – Es fällt überdies auf, daß fast in all diesen Verbindungen die Schwermetalle 1-wertig fungieren. Dementsprechend konnte das  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{NO}]$  auch unmittelbar durch NO-Anlagerung an das  $\text{K}_2[\text{Ni}^+(\text{CN})_5]$  gewonnen werden.

*Hieber* hat neuerdings gezeigt, daß man zu NO-Komplexen vom Nitroprussiat-Typ auch gelangt, wenn man Hydroxylamin auf die betr. Cyanokomplexe einwirken läßt. Das  $\text{NH}_2\text{OH}$  disproportioniert sich dabei in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}$ , worauf das letztere unter Abspaltung von HCN eine CN-Gruppe substituiert:  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{HNO} \rightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} + \text{HCN}$ . Als treibendes Moment wirkt hierbei die Komplettierung der Zwischenschale von 16 auf 18 Elektronen, wobei das NO wiederum als positives Radikal fixiert und damit das Nickel gleichzeitig zur Nullwertigkeit reduziert wird. Analog wurden auch  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ,  $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}]$  und  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  hergestellt, die somit ebenfalls  $\text{ON}^+$ -Radikale enthalten.

Die Tendenz des NO als positiver Bestandteil aufzutreten, ist übrigens so groß, daß es vielfach ohne gleichzeitige Beteiligung des am Stickstoff befindlichen Elektronenpaares (vgl.  $:\text{N}^+:::\text{O}:::\text{C}:::\text{O}:::$ ) direkt als Kation erscheint, was die Existenz zahlreicher Nitrosylsalze wie  $[\text{ON}]^+\text{SO}_4\text{H}$  (Bleikammerkrystalle),  $[\text{ON}]^+\text{ClO}_4$ ,  $[\text{ON}]^+\text{BF}_4$ ,  $[\text{ON}]^+\text{SbCl}_6$  usw. beweist. *Seel* konnte sogar Salze wie  $(\text{ON})_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  darstellen, die das  $\text{NO}^+$  teils als Ion, teils in komplexer semipolarer Bindung enthalten.

Praktisch als Neutralligand scheint das NO lediglich in den leicht zersetzlichen, tiefgefärbigen und paramagnetischen Komplexen von der Art des  $\text{ON} \cdot \text{FeSeO}_4$  und des schwarzen *Sandschen* Komplexes  $[\text{ON} \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{X}_2]$  enthalten zu sein\*). Letzterer lagert sich in eine stabilere rote, dimere Form um, in welcher das Kobalt 3-wertig ist und das NO durch konzentrierte starke Säuren substituiert werden kann unter Bildung von Acidopentammin-kobalt(III)-salzen z. B.  $[\text{JCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ . Daraus ist

\*) Vgl. dazu die Mitteilung von *E. Weitz* u. *H. Müller*, dieses Heft S. 221.

zu folgern, daß das NO in dem roten Komplex ebenso wie der Säurerest hauptvalent gebunden ist und dabei eine mehr oder weniger negative Ladung, entsprechend  $[\text{ON}^--\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5] \text{X}_2$ , annimmt. Es liegt also eine echte Nitroso-Verbindung der Art des  $\text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  vor, was auch die Dimerisierung begreiflich erscheinen läßt. Damit übereinstimmend ist die rote Form als Durchdringungskomplex auch diamagnetisch, während die schwarze Verbindung vermutlich wegen ihres Normalkomplexcharakters ausgesprochen paramagnetisch ist.

In ähnlich kovalenter Art scheint das NO auch in dem Weitzschen Komplex  $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{NO})_2$  an den Schwefel fixiert zu sein, wobei dieser die Elektronen seines unbeanspruchten Dubletts zur Verfügung stellt. Jedenfalls spricht die Analogie mit den Thiosulfaten dafür, die sich auch in der Existenz ähnlich gebauter Schwermetallkomplexe bekundet. Man vergleiche z. B.  $\text{K}_4[\text{Me}^{\text{II}}(\text{SO}_3(\text{NO})_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{K}_4[\text{Me}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{S})_3]$ , wobei  $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sein kann.

Eine merkwürdige Erscheinung berichten *Frazer* und *Long* vom  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{NO}]$ . Danach ist dieser Komplex im schwachen Magnetfeld diamagnetisch und somit gemäß  $\text{K}_2[\text{ON}-\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_2]$  konstituiert. Er wird aber mit zunehmender Feldstärke paramagnetisch, was auf eine Isomerisierung nach der Form  $\text{K}_2[\text{ONCo}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_2]$  mit NO als Neutralisanden hindeutet.

Die Besonderheit der überwiegenden 3-Elektronen-Bindung des NO (als  $\text{ON}^+$ ) bedingt es übrigens, daß es nicht in normaler Weise gegen Neutralisanden ausgetauscht werden kann. Man vergleiche z. B. die Reaktion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-} + \text{H}^+ + \text{HNO}_2$ .

#### 4. Wasseranaloge Lösungssysteme

Es sei zunächst an die Verhältnisse beim Wasser erinnert. Hier beschränkt sich die Einwirkung vielfach nicht nur auf eine lose Hydratbildung, sondern es kommt zur Bildung regelrechter Komplexe mit  $\text{H}_2\text{O}$  als Liganden, die sich grundsätzlich in ihrem Verhalten von dem Ausgangsmaterial unterscheiden. Diese Aquokomplexe neigen nun mehr oder weniger dazu, unter Wechselwirkung mit weiterem Wasser wie Säuren Protonen abzuspalten und dabei gleichgewichtsmäßig in Hydroxokomplexe überzugehen. Die Analogie dieser Säurebildung z. B. des  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{PtCl}_4$  mit der der bekannten Säureanhydride wie  $\text{SO}_2$  hatte zum Begriff der Anhydrosäuren geführt, die generell erst durch Wassereinwirkung die Aquosäuren als eigentliche echte Säuren liefern. Als Anhydrosäuren waren nicht nur die gewöhnlichen Säureanhydride und Salze der genannten Art (alle mehr oder weniger vom Charakter der Pseudosalze), sondern auch die entsprechenden Metallhydroxyde zu betrachten, da diese, auch wenn sie nicht mit Wasser direkt reagierten, so doch auf Grund ihres amphoteren Charakters mit starken Basen additiv Salze der fraglichen Aquosäuren lieferten.

*Meerwein* zeigte, daß auch mit anderen wasserähnlichen Lösungsmitteln, speziell Alkoholen, analoge Solvosäuren gebildet werden, und hat demgemäß allgem. den Begriff der Ansolvosäuren für die betr. Lösungsmittelfreien Substrate geprägt. Als eine neue Gruppe von Ansolvosäuren wurden von ihm dabei vorzugsweise Metallalkoholate wie z. B.  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  erkannt, die durch Alkohol-Addition in die Solvosäuren  $[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]\text{H}$  bzw.  $[\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]\text{H}$  übergehen und analog durch Addition von Alkalialkoholat die entsprechenden Salze liefern. Die Acidität der allerdings meist nur in Lösung beobachtbaren freien Alkoxosäuren kommt dabei an die der organischen Säuren heran und offenbart sich nicht nur in der prompten Reaktion mit Diazomethan, sondern auch in der scharfen Titrierbarkeit mit Alkalialkoholat bei Verwendung passender Indikatoren.

Die Analogie dieser „Neutralisationsreaktion“ mit derjenigen in Wasser, wobei allerdings statt Wasser der entsprechende Alkohol als maßgebliches Reaktionsprodukt auftritt gemäß der Gleichung  $\text{Al}(\text{OR})_3\text{H} + \text{OR}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OR})_4^- + \text{ROH}$ , gibt sich nun auch in anderen Lösungssystemen zu erkennen, von denen zunächst kurz das Ammonosystem erwähnt sei<sup>3)</sup>.

Lösungsmittel ist flüssiges Ammoniak, dessen geringe Eigenleitfähigkeit auf eine minimale Dissoziation gemäß  $(\text{NH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$  hindeutet, analog zum noch stärker assoziierten Wasser. Wie nun beim  $\text{H}_2\text{O}$  alle Substanzen, die die gleichen Kationen ( $\text{OH}_3^+$ ) liefern, als Säuren und diejenigen, die die gleichen Anionen ( $\text{OH}^-$ ) geben, als Basen gelten, so lassen sich alle Ammoniumsalze ( $\text{NH}_4^+$ ) als die zugehörigen Ammonosäuren und die Metallamide ( $\text{NH}_2^-$ ) als entspr. Ammonobasen betrachten. Beide reagieren demgemäß in neutralisationsanaloger Reaktion

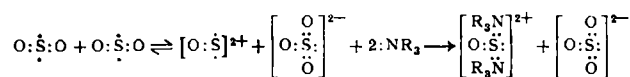
unter Bildung von Ammoniak:  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- \rightarrow 2 \text{NH}_3$ . Es lag daher nahe, gewisse Schwermetallamide wiederum als Ansolvosäuren aufzufassen und bei ihnen die Bildung von Ammono-Komplexen gemäß  $\text{Me}(\text{NH}_2)_m + n \text{NH}_2^- \rightarrow [\text{Me}(\text{NH}_2)_{m+n}]^{m-}$  zu erwarten. Tatsächlich konnten so Komplexsalze wie  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$  und  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{NH}_2)_4]$  gut definiert gewonnen werden.

Das Bild wird vervollständigt durch die Beobachtung, daß Amminokomplexe wie  $[\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3]$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$  analog den Aquokomplexen Säurecharakter entwickeln, indem sie in flüssigem Ammoniak Protonen abgeben unter Bildung von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen:  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{NBF}_3]^- + \text{NH}_4^+$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2]^{3+} + \text{NH}_4^+$ . Addukte wie  $\text{BF}_3(\text{NH}_3)_2$  lassen sich entspr. als Ammonosäuren, z. B.  $(\text{NH}_4)[\text{H}_2\text{N}\cdot\text{BF}_3]$ , auffassen, wie das analoge Dihydrat  $\text{BF}_3(\text{OH}_2)_2$  als Aquosäure  $(\text{OH}_3)[\text{HO}\cdot\text{BF}_3]$ .

Ähnliche Verhältnisse lassen sich in anderen wasserfreien Medien beobachten, wobei sich die Analogie zum Wasser besonders zeigt, wenn die fraglichen Lösungsmittel (flüssiges HF, HCN,  $\text{H}_2\text{S}$ ) ebenfalls abdissozierbaren Wasserstoff enthalten. Genauer sei hier nur das Sulfito-System behandelt, das vom wasserfreien Schwefeldioxyd als Lösungsmittel ausgeht. Dieses schon von *P. Walden* eingehend untersuchte Medium vermag sehr verschiedenartige Stoffe, darunter viele Elektrolyte wie Halogenide der leichteren Metalle und Oniumsalze (z. B.  $\text{R}_4\text{NX}$ ) unter Bildung leitender Lösungen aufzunehmen. Die geringe Eigenleitfähigkeit ließ schließen auf:  $2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}^{2+} + [\text{SO}_3]^{2-}$ . Daß hier als positive Ionen erstmalig nicht  $\text{H}^+$ -Ionen auftreten, erscheint theoretisch besonders bedeutungsvoll und hat zu einer erheblichen Erweiterung der Säuren-Basen-Vorstellung geführt. Danach erscheinen hier diejenigen Stoffe als Säuren, die  $\text{SO}^{2+}$ -Ionen liefern, während die basenanaloge Funktion den Sulfiten als Lieferanten der  $[\text{SO}_3]^{2-}$ -Ionen zukommt. Einer Neutralisation entspricht die von *G. Jander* in flüssigem  $\text{SO}_2$  durch Leitfähigkeitstiterung ermittelte Umsetzung  $\text{SOCl}_2 + \text{K}_2[\text{SO}_3] \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{KCl}$  bzw. die zugehörige maßgebliche Ionenreaktion  $\text{SO}^{2+} + [\text{SO}_3]^{2-} \rightarrow 2 \text{SO}_2$ . D. h. als eigentliches Reaktionsprodukt tritt auch hier wie bei den sonstigen Neutralisationen das Lösungsmittel auf.

Analog zum Wasser vermag  $\text{SO}_2$  auch Solvate wie  $\text{Ar}_3\text{CCl} \cdot 4 \text{SO}_2$  zu bilden bzw. regelrecht als Komplexligand zu fungieren, was u. a. aus der Existenz des von *Gleu* aufgefundenen  $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru}^{\text{SO}_2}\text{Cl}_2]$  hervorgeht. Amphoterer Charakter zeigt das erstmalig durch doppelte Umsetzung in flüssigem  $\text{SO}_2$  hergestellte  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ , das dieses primär gallertartig erscheinende Gebilde in Parallele zum  $\text{Al}(\text{OH})_3$  setzt. Wie nämlich *G. Jander* fand, löst sich das nach  $2\text{AlCl}_3 + 3[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_3)_3 + \dots$  gebildete Al-sulfit im überschüssigen Fällungsmittel gemäß  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3 + 3[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3 \rightarrow 2[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Al}(\text{SO}_3)_2]$  zu einem löslichen Sulfitosalz, dessen komplexes Anion ein völliges Analogon zum  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{3-}$ -Ion darstellt. Das  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$  benimmt sich dabei wie eine typische Ansolvosäure.

Eine weitere Parallele zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurde bei Gegenüberstellung ihrer Addukte mit Aminen wie  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HN}$  entdeckt. So wie das Hydrat  $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$  die Elektrolytkonstitution  $[\text{R}_3\text{NH}]\text{OH}$  annehmen kann, trifft dies auch für das Addukt  $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{SO}_2$  zu, das nach *G. Jander* einen Komplexelektrolyten der Formel  $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{SO}]\text{SO}_3$  darstellt. Der Beweis ergab sich aus der Umsetzung mit KBr in flüssigem  $\text{SO}_2$ , wobei in glatter Reaktion gemäß  $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{SO}]\text{SO}_3 + 2 \text{KBr} \rightarrow [(\text{R}_3\text{N})_2\text{SO}]\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_3$  das schwer lösliche Kaliumsulfit ausgeschieden wurde. Verständlich wird die Reaktion, wenn man sieht, daß eine Stabilisierung durch Ergänzung der äußeren Elektronenschale des Schwefels zum Oktett angestrebt wird, wobei das Amin Elektronenpaare zur Verfügung stellt:



Alles berücksichtigend sind nach *Wickert* (1937) als Säuren bzw. Basen in bezug auf ein bestimmtes Lösungsmittel stets diejenigen Substanzen anzusehen, die Kat- bzw. Anionen mit dem Medium gemeinsam haben. Stoffe, die in dem fraglichen



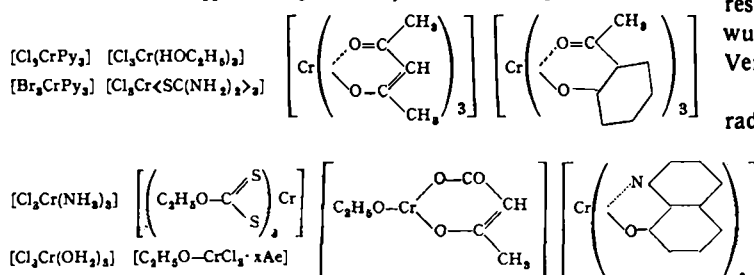
Lösungsmittel den Strom leiten, d. h. darin ionisieren, ohne daß diese Ionen mit denen des Mediums übereinstimmen, sind als Salze schlechthin in bezug auf das vorliegende Lösungssystem aufzufassen. Im übrigen sind die Säuren bzw. säureanalogen Substanzen bei dieser Art der Definition daran zu erkennen, daß sie als einzige der drei Elektrolytgattungen eine Ionenart mit unvollständiger Elektronenschale, welche dann stets nur den Kationen eigentümlich ist, ergeben.

Diese Definitionen führen schließlich auch noch zu der wichtigen Erkenntnis, daß die funktionellen Zuordnungen relativ sind, indem ein und derselben Substanz je nach dem Lösungsmittel ganz verschiedene Funktionen zukommen können. So übernehmen z. B. die Fluoride und Sulfite, die im Hinblick auf das Wasser in gewohnter Weise zu den Salzen zählen, in flüssigem HF bzw. SO<sub>2</sub> die Rolle von Basen (Übereinstimmung mit diesen bezüglich der Anionen), während u. a. das in Wasser eine typische Base darstellende Guanidin in flüssigem NH<sub>3</sub> als Protonendonator die Funktion einer Säure ausübt.

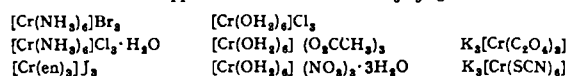
## 5. Komplexkonstitution und Bildung von Metallorganoverbindungen

Mit der Auffindung der Phenylchrom-Verbindungen war es möglich, die Bildung der Organoderivate eines derartigen Übergangselementes, das gleichzeitig als typischer Komplexbildner zahlreiche Komplexverbindungen eingeht, in Abhängigkeit von der Konstitution der verwendeten Komplexsalze zu untersuchen (Fr. Hein). Danach lassen sich die Chrom-Komplexe in drei Gruppen einteilen. In der ersten Gruppe befinden sich dabei diejenigen Chrom-Komplexe, die mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr alsbald unter Bildung der charakteristisch orangefarbenen Polyphenylchrom-Körper reagieren, während die zweite Gruppe die Komplexverbindungen umfaßt, die sich auch bei langer Einwirkung passiv zum Phenylmagnesiumbromid verhalten. Die Komplexe der dritten Gruppe bequemen sich nur allmählich nach einer vorhergehenden Umwandlung zur Umsetzung und Bildung von Organochrom-Verbindungen.

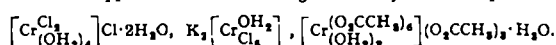
### I. Gruppe: Bildung von Phenylchrom-Verbindungen



### II. Gruppe: Keine Reaktion mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr.



### III. Gruppe: Allmähliche Bildung von Phenylchrom-Körpern



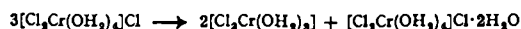
Als Beispiel für die Art der Umsetzung sei angeführt: 4 [Py<sub>3</sub>CrBr<sub>3</sub>] + 5 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr → (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CrBr + 3 CrBr<sub>2</sub> + 12 Py + 5 MgBr<sub>2</sub>. Man erkennt, daß es sich um eine ausgesprochene Disproportionierungsreaktion handelt.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich der Eindruck, daß in der Regel nur Nichtelektrolytkomplexe zur Umsetzung und Bildung von Phenylchrom-Verbindungen befähigt sind, während den kationischen und anionischen Komplexen in der überwiegenden Zahl der Beispiele diese Fähigkeit abgeht. Womit hängt dieses unterschiedliche Verhalten zusammen? Geht man von der positiven Reaktion der Nichtelektrolytkomplexe aus, so erkennt man, daß Vorbedingungen der ladungsfreie Zustand der Komplexe und die kovalente Bindung sämtlicher für die Substitution durch die Organoreste ja ausschließlich in Betracht kommenden Säurereste unmittelbar am zentralen Chromatom darstellen. Gerade die Präformierung des betont homöopolaren Bindungszustandes scheint den Ersatz dieser Säurereste durch die Organogruppen ganz besonders zu begünstigen. Sind die Säurereste nicht direkt dem Chromatom koordiniert und be-

finden sie sich lediglich in elektrostatischer Ionen-Beziehung zum Komplex (kationische Komplexe), so muß danach die Umsetzung unterbleiben. Bemerkenswert ist, daß auch die im Komplexkation befindlichen Neutralliganden Ammoniak bzw. Wasser nicht im geringsten mit dem Grignard-Reagenz in Wechselwirkung treten. Nach allem ist die Indifferenz ebenso wie die der kovalent gebundenen Säurereste in den Komplexkationen [XCr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]X<sub>3</sub> und [X<sub>2</sub>Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]X<sub>2</sub> dadurch bedingt, daß das komplexe Ion als Ganzes durch seine Ladung gegen die Einwirkung des Grignard-Reagenzes gesichert ist.

Diese Vorstellung läßt aber auch die Reaktionslosigkeit der anionischen Komplexsalze verstehen. Die bei ihnen beobachtete Indifferenz wird u. E. nur begreiflich, wenn man bedenkt, daß auch diese Komplexe geladen sind, wobei das Vorzeichen der Aufladung bedeutungslos erscheint. Die aus dem Verhalten der Nichtelektrolytkomplexe abgeleitete Notwendigkeit der homöopolaren Bindung der Säurereste genügt somit allein nicht, um eine Reaktion zu ermöglichen. Nur wenn der Komplex gleichzeitig ladungslos ist, d. h. einen Nichtelektrolyten darstellt, sind alle Voraussetzungen erfüllt. Zweifellos hängt dies auch damit zusammen, daß lediglich im letzteren Falle die Möglichkeit zur Bildung der leichter löslichen Molekelgitter mit relativ schwachen intermolekularen Gitterkräften gegeben ist.

Die allmähliche Bildung der Phenylchrom-Verbindungen durch die Komplexe der dritten Gruppe, die geladen sind und sich indifferent verhalten sollten, erklärt sich so, daß sie nach Verbrauch der extrasphärischen Neutralliganden sich in Nichtelektrolytkomplexe umlagern, die nun wie gezeigt reagieren können. Diese Auffassung wurde durch die Beobachtung von Recoura bestätigt, wonach vom Krystallwasser befreites grünes Chromchlorid [Cl<sub>2</sub>Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl sich bereits in trockenem Äther gemäß



disproportioniert. Anscheinend tritt dies bei gewissen Mehrkernkomplexen wie [Cr<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> besonders leicht ein. Vermutlich weil schon eine größere Zahl der Säurereste in bevorzugt homöopolarer Bindung vorliegen. Jedenfalls wurden hiermit besonders gute Ausbeuten an Phenylchrom-Verbindungen erhalten.

Auffallend war, daß von den Nichtelektrolytkomplexen gerade die klassischen Innerkomplexe der Aminosäuren, das Chromglycin und Chromalanin, sich passiv zum Grignard-Reagenz verhielten. Diese Erscheinung konnte unter Berücksichtigung der hier eigentümlich geringen Löslichkeit, speziell auch in indifferenten organischen Medien sowie im Hinblick auf die bemerkenswerte Schwerflüchtigkeit gedeutet werden. Die genannten Komplexe neigen schon sehr dazu, zwitterionischen Charakter anzunehmen, was verstärkte elektrostatische Beziehungen zu den Nachbarmolekeln bedeutet und daher Gitterverfestigungen zur Folge hat, die ebenso wie die stärkere Ionennatur der Säurebindung, d. h. Aufladung des Komplexes, die eigentliche Reaktion unterbindet.

Diese Vorstellung konnte neuerdings sehr gestützt werden durch die Beobachtung, daß gerade bei derartigen betainanalogen Innerkomplexen die Löslichkeit in Wasser durch Neutalsalzzusatz erheblich gesteigert wird, während bei echten Innerkomplexen wie Chromacetylaceton derselbe Zusatz eine Löslichkeits-Verminderung bewirkt (Fr. Hein und Rosenkranz).

Die oben abgeleitete Regel bestätigend, konnten Gibson und Burawoy dartun, daß Goldorganoverbindungen bei Verwendung des Nichtelektrolytkomplexes [Br<sub>3</sub>Au · Py] in weit besserer Ausbeute erhalten werden, als wenn man vom polaren Golbbromid selbst ausgeht.

## 6. Beziehungen zwischen Komplexchemie und intermetallischen Kombinationen

Hier sind nach unserer Kenntnis nur Untersuchungen von E. Zintl und Mitarbeiter zu nennen, die erstmalig auf Übergänge von Komplexen in intermetallische Verbindungen und umgekehrte Vorgänge hinweisen konnten. Es handelt sich um Kombinationen des Bleis, Zinns, Antimons und Wismuts mit Alkali-

metallen, die entweder mit flüssigem  $\text{NH}_3$  aus entsprechenden Alkalimetall-Legierungen extrahiert werden können bzw. im gleichen Medium durch Umsetzungen der Lösungen der Alkalimetalle mit Schwermetallen oder deren Salzen ( $\text{PbJ}_2$ ) erhalten werden. Man vergleiche:  $\text{Na}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Na}_4\text{Pb}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$ ,  $\text{Na}_3\text{As}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{As}_5$ ,  $\text{Na}_3\text{As}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}_5$ . Diese Substanzen sind trotz ihrer kristallinen und metallischen Beschaffenheit in flüssigem  $\text{NH}_3$  restlos löslich und scheiden sich daraus zunächst in stark  $\text{NH}_3$ -haltigen, hochdispersen und daher auch pyrophoren Formen aus, die erst allmählich unter  $\text{NH}_3$ -Verlust kristallin werden. So bildet sich z. B.  $\text{NaBi}$  aus dem Primärprodukt wie folgt:  $[\text{Na}_3(\text{NH}_3)_x]_3\text{Bi}_3 \rightarrow 3\text{NaBi} + 3x\text{NH}_3$ .

Die intensiv farbigen Lösungen dieser Substanzen ( $\text{Na}_3\text{Sn}$ , blutrot,  $\text{Na}_3\text{Bi}_3$  rotviolett wie Permanganat) sind wahrscheinlich zumindest teilweise kolloidal, was aber die konduktometrische bzw. potentiometrische Verfolgung ihrer Bildung etwa aus Alkalimetall und Schwermetallsalz nicht beeinträchtigt. Beachtlich erscheint außerdem, daß nur solche Schwermetalle derartige in flüssigem  $\text{NH}_3$  lösliche Alkalimetallverbindungen liefern, die mit Wasserstoff flüchtige Hydride bilden. Bei der Darstellung nach dem Extraktionsverfahren bleibt natürlich Schwermetall zurück, wenn es im Vergleich zu den oben genannten Kombinationen in der Ausgangslegierung im Überschuß vorgelegen hatte. Das trifft sogar dann zu, wenn die Legierung den Überschuß in homogener Phase enthält. Es sei die homogen kristallisierende Legierung  $\text{Na}_4\text{Pb}_{10}$  genannt, die bei der Extraktion unter Hinterlassung von Blei die Kombination  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_x]_4\text{Pb}_9$  in die Lösung entsendet.

Die elektrochemische Untersuchung der Lösungen der genannten Kombinationen zeigte klar, daß die Alkalimetalle vollkommen in Gestalt von Kationen darin enthalten sind, die zweifellos in loser Bindung von  $\text{NH}_3$ -Hüllen umgeben werden. Ihnen stehen Anionen gegenüber, die das gesamte Schwermetall aggregiert enthalten, das infolgedessen während der Elektrolyse ausschließlich zur Anode hingeführt wird. Als Beispiel sei die Auflösung des  $\text{Na}_4\text{Pb}_{10}$  wiedergegeben:  $\text{Na}_4\text{Pb}_{10} + 4x\text{NH}_3 \rightarrow 4[\text{Na}(\text{NH}_3)_x]^+ + [\text{Pb}_9]^{4-}$ .

Die hiernach entstehenden Polyanionen haben zweifellos ähnlich komplexen Charakter wie z. B. die Polysulfid-Anionen und es bleibt nur zu erörtern, wie diese Komplexgebilde konstituiert sein mögen. Es liegt nahe, daß das „Überschuß“-Metall in Gestalt einzelner Atome dem zentralen Ladungsträger koordiniert ist, da die Metalle bekanntlich wenig zur Molekelbildung neigen. Das Zentralatom wäre somit oben 8-zählig, was diskutabel erscheint, wenn man sich daran erinnert, daß das Blei sogar in Gestalt der kleineren Kationen  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{4+}$  diese hohe Koordinationszahl betätigt. Man vergleiche etwa Komplexe wie  $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$  und  $[\text{PbF}_8]^{4-}$ . Ähnliche Formulierungen lassen sich auch anderen Polyanionen beilegen, doch bleibt allgem. fraglich, weshalb bei  $\text{NH}_3$ -Verlust bzw. in Kombination mit anderen Alkalimetallen die Polyanionen ihre Stabilität verlieren bzw. überhaupt nicht gebildet werden.

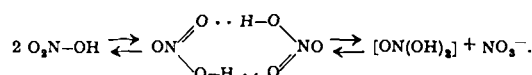
Nach allem hängt dies mit der leichten Deformierbarkeit der Polyanionen zusammen, weshalb prinzipiell ihr Zustandekommen nur in Kombination mit großen Kationen, zu denen auch die Tetraalkylammonium-Ionen gehören, möglich wurde. Natrium scheint überdies die Bildung der  $\text{NH}_3$ -haltigen Lösungskomplexe besonders zu begünstigen, da es als Kation einerseits so groß ist, daß es nur schwach Deformationswirkungen entfaltet, andererseits aber im Gegensatz etwa zum Caesium in seiner Ionengröße derart begrenzt ist, daß es den Dipol  $\text{NH}_3$  noch genügend stark zu binden vermag.

Der Gehalt der primären Ausscheidung an  $\text{NH}_3$  geht entsprechend obiger Formulierung sehr wahrscheinlich auf die  $\text{NH}_3$ -Hüllen der  $\text{Na}^+$ -Ionen zurück, die in dieser Gestalt infolge der damit verbundenen Ionenvolumenvergrößerung noch mehr ihre deformierende Wirkung einbüßen. Tritt im Verlauf der  $\text{NH}_3$ -Abgabe das  $\text{Na}^+$ -Ion wieder als solches in Funktion, so erfolgt die Deformation des Polyanions in solchem Ausmaß, daß nicht nur Übergang in die Legierungsphase, sondern u. U. auch gleichzeitig Ausscheidung reiner Metallphasen stattfinden kann. Man vergleiche hierzu:  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_x]_3\text{Sb}_3 \rightarrow 3\text{NaSb} + 4\text{Sb} + 3x\text{NH}_3$ .

## 7. Wasserstoff-Bindungen

### bei anorganischen Verbindungen höherer Ordnung

Diese stark polare Bindungsart tritt nur zwischen sehr elektronegativen Atomen auf, wenn die Differenz der Elektronegativitäten klein ist. In Deutschland hatte erstmalig *P. Pfeiffer* auf Existenz und Bedeutung dieser Bindung für die Komplexchemie bei der Innerkomplex-Formulierung der o-Oxyketone hingewiesen und damit eine zusätzliche koordinative Betätigung des Wasserstoffs ins Auge gefaßt. Diesem kam danach die Koordinationszahl 2 zu, was auch durch das häufige Vorkommen anormaler Ammoniumsalze der Formel  $(\text{NH}_3)_2\text{HX}$  und analoger Hydroniumsalze  $(\text{OH}_2)_2\text{HX}$  wahrscheinlich gemacht wurde. *A. Werner* gelangte zur gleichen Folgerung bei Betrachtung der Bifluoride, die er als  $\text{Me}[\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}]$  deutete. Die maßgebliche Rolle des Wasserstoffs ergab sich daraus, daß diese Gebilde bei seiner Substitution zerfielen. Analoge H-Bindungen liegen auch im  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ ,  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HSH}$  und im  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{H}$  vor und verursachen die Pseudosalznatur bzw. schwache Basennatur dieser Addukte. H-Bindungen bewirken analog auch den Zusammenhalt der Assoziate  $(\text{H}_2\text{O})_x$ ,  $(\text{HF})_x$ ,  $(\text{HCN})_x$  bzw. allgemein  $(\text{HO}_n\text{E})_x$ , mit denen dann oft Ionenassoziate mit einseitiger Protonenanlagerung (Acidiumsals) im Gleichgewicht stehen. Man vergleiche z. B. die Verhältnisse bei der Salpetersäure:



Die Erfassung von wohl definierten Acidiumsalsen z. B.  $[\text{ON}(\text{OH})_2]\text{ClO}_4$  bzw.  $[\text{FH}_2]^+ [\text{BF}_4]^-$  durch *Hantzsch* hat diese Auffassung weitgehend bestätigt.

H-Bindungen liegen zweifellos auch in den Boranen vor (*Seel*). Nahe verwandt dürften auch die Bindungsverhältnisse in den Hydrid-Addukten wie  $\text{BeH}_2 \cdot 2\text{BH}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 3\text{BH}_3$  sein, denen Kombinationen wie  $\text{Li}[\text{BH}_4]$ ,  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  und  $\text{Li}[\text{GaH}_4]$  nahestehen, obgleich in diesen sich ähnlich wie in den Acidiumsalsen eine einseitige Protonenverlagerung vollzogen hat. Immerhin deutet die Ätherlöslichkeit der als Spezialreduktionsmittel erkannten Al-Verbindung auf Gleichgewichte mit Pseudoformen wie  $[\text{LiH} \cdots \text{AlH}_3]$  hin, in welchen dann wieder eine regelrechte H-Bindung vorliegen könnte. H-Bindungen halten übrigens auch die Wassermolekeln der Gashydrate zusammen, die, vielfach von der Formel  $\text{X} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sogar von Edelgasen existieren. Man kann sie den Käfigstrukturen zurechnen, da die Gastteilchen nach *v. Stackelberg* in Hohlräume des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gitters eingelagert sind, dessen Eigenart und Festigkeit durch H-Brücken bedingt werden. Nur so kommen diese Gebilde zustande und man versteht, daß analoge  $\text{BF}_3$ -Kombinationen nicht möglich sind, da den  $\text{BF}_3$ -Molekeln die Verknüpfung untereinander durch H-Bindungen abgeht.

## 8. Verschiedenes

Hier seien zunächst die Graphitverbindungen von *U. Hofmann* bzw. *Rüdröff* erwähnt, die z. T. ausgesprochenen Salzcharakter haben, indem den Graphitflächen als kationischen Komplexen in den Zwischenschichten symmetrisch verteilt Anionen wie  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4\text{H}^-$  bzw.  $\text{HF}_2^-$  gegenüberstehen und die Komplexe analytisch durch Formeln wie  $[\text{C}_2\text{A}]^+ \cdot \text{SO}_4\text{H}^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $[\text{C}_2\text{A}]^+ [\text{HF}_2]^- \cdot 2\text{H}_2\text{F}_2$  wiedergegeben werden können.

Auch mit Neutralkomplexen wie  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  existieren derartige Schichtverbindungen ( $\text{C}:\text{FeCl}_3 \sim 10:1$  bzw.  $20:1$  usw.). Das eingelagerte  $\text{FeCl}_3$  ist dabei gegen Säuren und Basen resistent und nimmt nur aus flüssigem  $\text{NH}_3$  dieses im Verhältnis  $1\text{FeCl}_3:6\text{NH}_3$  auf.

Aus der Fülle der sonstigen Strukturuntersuchungen interessieren die vielfachen Bestätigungen der Oktaeder-Konfiguration der Komplexe vom Typ  $[\text{ZX}_6]$ , von der nur selten abgewichen wird, wie jüngst *Bode* an der antiprismatischen Struktur des  $[\text{PF}_6]$  nach zeigte. Auch die Hexahydroxokomplexe wie  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  und  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  wurden in ihrer oktaedrischen Auffassung bestätigt, und die Untersuchungen von *Beintma* ergaben, daß sogar die sog. Pyroantimoniate gemäß der Formel  $\text{Me}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  hierher gehören. Bemerkenswert ist fernerhin der Nachweis von Planstrukturen für Komplexe der Koordinationszahl 4

in den Fällen, wo keine Isomerien zur Entscheidung herangezogen werden konnten. Genannt seien  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  sowie  $[\text{Cu}^{II}(\text{OH})_4]^{2+}$ . Hier offenbart sich auch der Wertigkeitseinfluß, denn im  $[\text{Cu}^I(\text{CN})_4]^{3-}$  sind die Liganden tetraedrisch angeordnet. Ähnliche Unterschiede zeigten sich auch beim Silber, wo das  $\text{Ag}^{II}$ -picolat z. B. plan gebaut ist, während im  $[\text{Ag}(\text{Oxychinolin})_2]^+$  nach den optischen Spaltergebnissen des Verfassers tetraedrische Spiran-Anordnung vorliegt.

Weitgehend sind die Strukturen der Silicate geklärt, die teils isolierte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ( $\text{Mg}_3\text{SiO}_4$ ), teils ringförmige Kom-

binationen dieser Tetraeder ( $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ), teils endlose Aneinanderreihungen derselben enthalten und dabei Faser-, Band-, Blatt- und Raumgerüstbauten bilden können. Als niedriger schmelzende Modellschubstanzen analoger Struktur können  $\text{Na}_3\text{BeF}_4$  und  $\text{Na}_3[\text{Be}_3\text{F}_9]$  aufgefaßt werden. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Metaphosphaten vor, deren Untersuchung auch mit chemischen Methoden neuerdings besonders von Thilo betrieben wurde.

Bezügl. der einschlägigen Literaturhinweise sei auf das in Kürze im S. Hirzel-Verlag, Leipzig, erscheinende Lehrbuch der Chemischen Koordinationslehre des Verf. hingewiesen.

Eingeg. am 7. Februar 1950.

[A 245]

## Komplexchemische Reaktionen in Wasser und in flüssigem Ammoniak I.

Von Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT, Chemisches Institut der Universität Bonn

Komplexchemische Reaktionen in wäßriger Lösung, bei denen Wasser selbst oder in Form seiner Eigendissoziationsprodukte entscheidend beteiligt ist und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bestimmt, werden besprochen. In einem zweiten Teil sollen diese Reaktionen mit denen in flüssigem  $\text{NH}_3$  verglichen werden.

### I. Komplexchemische Reaktionen in Wasser

Fast sämtliche für die Entwicklung der klassischen Komplexchemie wichtigen, zur Darstellung von Komplexverbindungen und deren Strukturklärung herangezogenen Reaktionen spielen sich in wäßriger Lösung ab. Was aber ergäbe sich, wenn man ein nichtwäßriges Lösungsmittel verwenden würde? Dem Wasser als Reaktionsmedium am nächsten steht flüssiges Ammoniak. Wir wollen uns zunächst mit den komplexchemischen Reaktionen wäßriger Lösungen befassen und erhalten damit eine Grundlage für den Vergleich mit den sich in flüssigem Ammoniak abspielenden komplexchemischen Reaktionen.

Bei vielen komplexchemischen Reaktionen dient das Lösungsmittel im wesentlichen nur als dissozzierendes und solvatisierendes Medium. Andererseits gibt es Reaktionen, bei denen sich das Reaktionsmedium bzw. die Produkte seiner Eigendissoziation entscheidend beteiligen und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bestimmen. So stellt z. B. die Aquotisierung eines Acido-ammin-Komplexes entspr.:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{NO}_2^-$  einen Vorgang dar, bei dem das als Lösungsmittel dienende Wasser selbst reagiert und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes mitbestimmt. Wir wollen uns auf diese Art von Reaktionen beschränken. Ihre Grundlage bilden 1) die Fähigkeit des Wassers, mit vielen Stoffen, insbes. Salzen und salzartigen Verbindungen, Solvate zu geben, 2) die zu dem Gleichgewicht  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  führende Eigendissoziation des Wassers und 3) die Möglichkeit, die  $\text{OH}^-$ -wie auch die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenkonzentration zu variieren.

Die in Frage kommenden komplexchemischen Reaktionen, die beim Auflösen anorganischer, vor allem salzartiger Verbindungen erster und höherer Ordnung in Wasser oder durch  $\text{pH}$ -Änderungen der wäßrigen Lösungen erfolgen können, sind sehr mannigfaltig:

A. Vorgänge, bei denen die  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln reagieren.

1. Bildung nicht genau definierter Hydrate, insbes. Ionenhydrate (Alkalihalogenide).

2. Bildung definierter Aquokomplexe (Einlagerungstyp); z. B.  $\text{TiCl}_3 + \text{aq} \rightarrow [\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + 3\text{Cl}^- \text{aq}$ .

3. Bildung von Additionsverbindungen, die entweder Nichtelektrolyte sind, oder erst sekundär als sog. Aquosäuren Elektrolytcharakter erhalten; z. B.  $\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_2\text{PtCl}_4]$ ; Reaktion als Aquosäure:  $[\text{Cl}_4\text{Pt}(\text{OH})_2] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cl}_4\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{OH})]^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

4. Austausch von komplex gebundenen Acido-Gruppen gegen  $\text{H}_2\text{O}$  (Aquotisierung); z. B.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{NO}_2^-$ .

5. Austausch von Aquo-Gruppen gegen Anionen (Acidierung); z. B.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ .

6. Hydrolyse von Komplexen mit Aquo-Gruppen unter Bildung von Hydroxokomplexen; z. B.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ .

7. Verlagerung von Hydroxo-aquokomplexen unter Bildung mehrkerniger Komplexe; z. B.  $2[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH})]^{2+} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

8. Austausch von Neutralteilen eines Komplexes gegen  $\text{H}_2\text{O}$ ; z. B.  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ .

9. Kondensationsreaktionen von anionischen Oxokomplexen gewisser Übergangselemente unter Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$ ; z. B.  $2[\text{CrO}_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$  (Bildung von Isopolysäuren).

B. Vorgänge, bei denen  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder  $\text{OH}^-$  beteiligt sind.

1. Additive Salzbildung durch Anlagerung von Protonen an komplex gebundene Hydroxo-Gruppen, die in Aquo-Gruppen umgewandelt werden (Umkehr der Hydrolyse); z. B.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ .

2. Austausch von Acido-Gruppen gegen  $\text{OH}^-$ ; z. B.  $[\text{PtCl}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]^{2-} + 4\text{Cl}^-$ .

3. Anlagerung von  $\text{OH}^-$  an amphotere Hydroxyde unter Bildung von Hydroxo-Komplexen; z. B.  $\{\text{Zn}(\text{OH})_2\} + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

Ferner können sich beim Auflösen in Wasser z. B. noch Autokomplexbildung oder sterische Umlagerungen abspielen. Hierbei tritt jedoch Wasser als Reaktionsmedium nicht bestimmend in Erscheinung, weshalb darauf nicht näher eingegangen werden soll.

### Additive Hydratbildung

Charakteristisch für die additive Hydratbildung, die zu Hydraten vom Nichtelektrolyttyp führt, ist die Bildung von Addukten, die kristallisiert ein Molekelgitter besitzen. Die Bildung von Additions-Hydraten beobachtet man vor allem bei gewissen Metallhalogeniden mit Molekelgitterstruktur und koordinativ ungesättigtem Zentralatom ( $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  u. a.). Ausgesprochene Inselstruktur ist nicht notwendig. Es können auch Halogenide wie  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{CuCl}_2$ , die im Kristallgitter parallel gelagerte Kettenmolekeln enthalten (die plan um die vierzähligen Metallatome gelagerten Halogenatome fungieren als Brückenglieder), mit Wasser unter Bildung von Addukten mit Molekelgitterstruktur reagieren. Es darf aber nicht gefolgert werden, daß als Primärprodukt eine kristallisierte Anlagerungsverbindung immer gefaßt werden kann. Obgleich z. B. beim Aluminiumbromid das Kristallgitter mit Molekeln ( $\text{Al}_2\text{Br}_6$ ) besetzt ist, kann als Reaktionsprodukt mit Wasser und auch beim thermischen Abbau kein Additionshydrat erhalten werden. Andererseits muß man die primäre Entstehung von Additions-hydraten als metastabile Verbindungen<sup>1)</sup> in Betracht ziehen, auch wenn sie im System „wasserfreies Halogenid/Wasser“ nicht nachweisbar sind.

Auch Metallhalogenide mit Schichtengitter vermögen primär Additionshydrate zu bilden, bes. wenn das dem Halogenid zugrunde liegende Metallion keine Edelgaskonfiguration besitzt. Z. B. kann  $\text{AuCl}_3$  ein Monohydrat vom Nichtelektrolyttyp bilden und Zinkchlorid entspr.  $\text{Cl}_2\text{ZnOH}_2$  oder  $\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Wahrscheinlich liegen ähnliche Verhältnisse beim  $\text{CdCl}_2$ , vor.  $\text{MgCl}_2$  vermag hingegen kein Additions-Hydrat zu bilden.

<sup>1)</sup> Metastabil in Bezug auf ein System, das etwa aus dem Anhydrid und einem höheren Hydrat vom Einlagerungstyp besteht.