

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 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 SiO_4 -Tetraeder (Mg_3SiO_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 Na_3BeF_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 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 OH^- -wie auch die H_3O^+ -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 pH -Änderungen der wäßrigen Lösungen erfolgen können, sind sehr mannigfaltig:

A. Vorgänge, bei denen die H_2O -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 Nichteletkrolyte 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 H_2O (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 H_2O ; 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 H_2O ; 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 H_3O^+ oder 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 OH^- ; z. B. $[\text{PtCl}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]^{2-} + 4\text{Cl}^-$.

3. Anlagerung von 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 Nichteletkrolyttyp 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 (PtCl_4 , AuCl_3 , SnCl_4 u. a.). Ausgesprochene Inselstruktur ist nicht notwendig. Es können auch Halogenide wie PdCl_2 und 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 (Al_2Br_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 Verbindungen¹⁾ in Betracht ziehen, auch wenn sie im System „wasserfreies Halogenid/Wasser“ nicht nachweisbar sind.

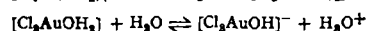
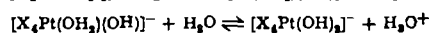
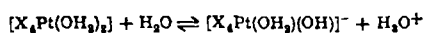
Auch Metallhalogenide mit Schichtengitter vermögen primär Additionshydrate zu bilden, bes. wenn das dem Halogenid zugrunde liegende Metallion keine Edelgaskonfiguration besitzt. Z. B. kann AuCl_3 ein Monohydrat vom Nichteletkrolyttyp bilden und Zinkchlorid entspr. Cl_2ZnOH_2 oder $\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{OH})_2$. Wahrscheinlich liegen ähnliche Verhältnisse beim CdCl_2 , vor. MgCl_2 vermag hingegen kein Additions-Hydrat zu bilden.

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

Von manchen Halogeniden sind Hydrate vom Anlagerungstyp bekannt, die jedoch nicht durch direkte Reaktion des normalen, thermodynamisch stabilen Halogenids mit Wasser, sondern nur auf Umwegen (z. B. durch Lösen des betr. Hydroxyds in der Halogenwasserstoffsäure) dargestellt werden können, da sie mit Wasser überhaupt nicht reagieren³⁾. In diesem Sinne verhält sich z. B. PtCl_2 , das im Gegensatz zu PdCl_2 in Wasser unlöslich ist. Andererseits kann aber das Dihydrat $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{OH})_2]$ auf Umwegen erhalten werden und stellt eine typische Anlagerungsverbindung vom Nichtelektrolyttyp dar. Auch eine größere Anzahl von Trihalogeniden von Übergangselementen (Cr, Mo, Ru, Rh und Ir) ist gegenüber Wasser indifferent.

Die Fähigkeit, stabile Additions-Hydrate zu bilden, setzt offenbar voraus, daß die Bindung zwischen dem Kation und Anion nicht zu polär ist, und dieser wenig polare Bindungszustand findet bei der Krystallisation des wasserfreien Halogenids seinen Ausdruck in der Ausbildung eines Molekel- oder eines Schichtengitters.

Die Anlagerungshydrate von Halogeniden zeigen in wäßriger Lösung saure Eigenschaften, besonders ausgeprägt z. B. bei den Dihydraten der Platin(IV)-halogenide $[\text{X}_4\text{Pt}(\text{OH})_2]$ und beim Gold(III)-chloridmonohydrat Cl_3AuOH_2 . Die saure Reaktion kann nicht auf einer Hydrolyse sich etwa bildender kationischer Aquokomplexe (s. u.) beruhen, vielmehr auf der Säurefunktion der additiv gebundenen H_2O -Molekeln:



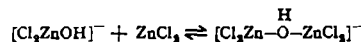
Die elektrolytische Dissoziation besteht also in einer Hydroxoniumsalz-Bildung, und in der wäßrigen Lösung befinden sich Halogenoaquohydroxo- bzw. Halogenohydroxo-Komplexe als Anionen und als Kationen Hydroxonium-Ionen, denen die Lösung ihre saure Reaktion verdankt. Dementsprechend kann man diese Aquosäuren⁹⁾ mit Alkalilauge scharf titrieren. Auch liefert z. B. Platin(IV)-jodididihydrat Salze vom Typ $\text{M}_2[\text{PtJ}_4(\text{OH})_2]$ (M = Ag od. Tl). Die sich von den Platin(IV)-halogeniden und vom AuCl_3 ableitenden Aquosäuren behalten ihre Säurestärke auch in verd. Lösung. Die Acidität läßt sich rein elektrostatisch nicht deuten. Zur Erklärung kann nur der ausgeprägt covalente Charakter der Bindungen $\text{Pt}-\text{OH}_2$ und $\text{Au}-\text{OH}_2$ angeführt werden, dem zur Folge die Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und Aquogruppe extrem groß ist.

Bes. interessant sind die Verhältnisse beim Zinkchlorid, das in konz. wäßriger Lösung stark saure Eigenschaften hat, die jedoch beim Verdünnen weitgehendst verlorengehen⁴⁾. Wesentlich ist für die Deutung, daß der Quotient $[\text{H}^+]/c$ aus der H-Ionen- und Salzkonzentration mit steigender Verdünnung abnimmt, während er bei einer normalen Hydrolyse zunehmen müßte. Es dürfte in konzentriert wäßriger Lösung ein Additionshydrat vorliegen, das sich wie eine Aquosäure verhält. Beim Verdünnen erfolgt Aquotisierung zu einem kationischen Aquokomplex, der normaler Hydrolyse unterliegt. Da die Eigenschaften einer starken Aquosäure erst bei Konzentrationen > 2 mol. auftreten, ist die Beurteilung der wahren Säurestärke allerdings sehr schwer.

Beurteilt wurde sie durch die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung von Diazoessig-ester und quantitativ gemessen mit Hilfe der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion⁵⁾, der Landolt-Reaktion⁶⁾ und mittels der Wasserstoffelektrode⁷⁾. Die Geschwindigkeit der Diazoessig-ester-Spaltung nimmt mit der Konzentration gelöster Salze außerordentlich stark zu⁸⁾. Auch die Geschwindigkeit der Landolt'schen Reaktion wird, da hierbei gleichnamig geladene Ionen miteinander reagieren, mit der Salzkonzentration stark ansteigen⁷⁾. Die Inversionskonstante wird ebenfalls mit der Salzkonzentration stark zunehmen⁸⁾. Die mittels der Wasserstoffelektrode in so konzentrierten Zinkchlorid-Lösungen gemessenen Potentiale lassen sich nicht mit Sicherheit deuten. Somit liegt der Verdacht nahe, daß die Anzeichen einer stark sauren Reaktion in der Hauptsache auf Salzeffekten beruhen. Immerhin ist es bemerkens-

wert, daß nach F. Reiff⁴⁾ die mittels der Zuckerinversion und mit Hilfe der Wasserstoffelektrode ermittelten pH -Werte im Konzentrationsbereich 2,25 bis 6,3 etwa übereinstimmen.

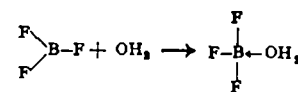
Jedenfalls ist die Säurenatur konzentrierter ZnCl_2 -Lösungen, die mit steigender Verdünnung weitgehend verlorengeht, nicht zu leugnen. Zu einer Deutung gelangt man, wenn man berücksichtigt, daß nach Austritt eines Protons etwa aus dem Zinkchlorid-monohydrat die entstandene Hydroxo-Gruppe koordinativ ungesättigt und in der Lage ist, noch ein ZnCl_2 zu addieren:



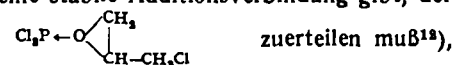
Da die Anlagerung von ZnCl_2 an $[\text{Cl}_2\text{ZnOH}]^-$ sicher ein Energie liefernder Vorgang ist, wird hierdurch die Abdissoziation eines Protons aus dem Monohydrat begünstigt. Damit ist die saure Reaktion konzentrierter Lösungen und die schnelle Abnahme der Acidität mit zunehmender Verdünnung erklärt.

Ähnlich verhält sich Cadmiumchlorid (F. Reiff⁴⁾). Es muß hier erwähnt werden, daß in konz. Lösungen von CdCl_2 und in geringerem Maße von ZnCl_2 Autokomplexbildung stattfindet, dem zur Folge $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ bzw. $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ vorhanden sind. Auch Kupferchlorid verhält sich wie eine Aquosäure. Allerdings liegen auch hier recht verwickelte Verhältnisse vor infolge ausgeprägter Autokomplexbildung. Bei mittleren Konzentrationen ergeben sich grüne Lösungen, die außer Cu^{2+} noch $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ enthalten, wie aus dem Absorptionsspektrum hervorgeht⁹⁾. Die Überführungsversuche stehen hiermit in Einklang¹⁰⁾.

Für die Bildung stabiler Aquosäuren ist bestimmend, ob die an das Zentralion herantretenden H_2O -Molekeln damit in genügend enge Wechselwirkung treten können. Im Extremfall bilden sich zwischen dem Zentralion und dem koordinierten Sauerstoff der Aquogruppen sog. koordinative Covalenzen aus, was aber voraussetzt, daß die einsamen Elektronenpaare der sich addierenden Wassermolekeln in die Elektronenhülle des Zentralatoms eingebaut werden können. So vermag z. B. BF_3 ¹¹⁾ eine H_2O -Molekel anzulagern unter Bildung einer Aquosäure, indem durch das einsame Elektronenpaar des H_2O die in der Valenzelektronenhülle des Boratoms vorhandene Oktettlücke aufgefüllt wird:



Dieses Hydrat kann als Hydroxoniumsalz $[\text{F}_3\text{BOH}]\text{H}_3\text{O}$ kristallisiert gefaßt werden. Beim NCl_3 besteht eine analoge Möglichkeit nicht, da das N-Atom in seiner Valenzelektronenhülle bereits die maximale Elektronenzahl 8 besitzt. Beim PCl_3 hat zwar das P-Atom als Koordinationszentrum ebenfalls ein Elektronenoktett; aber die 3d-Zustände sind noch frei. So besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß bei der Anlagerung von H_2O das einsame Elektronenpaar des H_2O in die Elektronenhülle des Phosphors eingegliedert wird. Ein solches Additionsprodukt kann allerdings wegen der sofort einsetzenden Hydrolyse weder gefaßt noch nachgewiesen werden. Da jedoch PCl_3 z. B. mit Chlorpropylenoxyd, das ja als Abkömmling des Wassers aufgefaßt werden kann, eine stabile Additionsverbindung gibt, der man die Formel



ist nichts dagegen einzuwenden, wenn man als erstes unbeständiges Reaktionsprodukt zwischen PCl_3 und Wasser eine analoge Additionsverbindung $\text{Cl}_3\text{P}-\text{OH}_2$ annimmt¹³⁾.

Zusammenfassend kann man sagen, daß trotz der geringen Zahl der faßbaren Anlagerungs-Hydrate die Annahme berechtigt ist, daß sie sich primär bei der Einwirkung von Wasser auf Metallhalogenide mit Molekelgitter u. U. auch auf solche mit Schichtengitter und wahrscheinlich auch bei der Reaktion von Nichtmetallhalogeniden von Säurechloridcharakter (BCl_3 , PCl_3 , AsCl_3 u. a.) bilden können, sofern nicht eine vollständig aufgefüllte Valenzelektronenhülle des Zentralatoms hindernd im Wege steht.

⁹⁾ E. Doehrmann u. H. Fromherz, Z. phys. Chem. (A) 171, 353 [1934].

¹⁰⁾ H. G. Denham, Z. phys. Chem. 65, 641 [1909]; St. B. Watkins u. H. G. Denham, J. Chem. Soc. 115, 1269 [1919].

¹¹⁾ Ein voll ausgebildetes Elektronensextett z. B. beim BF_3 ist nur nach der Schreibweise von Lewis vorhanden. In Wirklichkeit sind die einsamen Elektronenpaare der Fluoratome unter Herausbildung eines mesomeren Zustandes an der Auffüllung der Oktettlücke beteiligt entsprechend der Grenzformel $\text{F}_3\text{B} \equiv \text{F}$, so daß die Oktettlücke sozusagen verschleiert ist.

¹²⁾ M. Hanriot, Bull. Soc. chim. France [2], 32, 551 [1879].

¹³⁾ Da infolge der größeren Elektronegativität des Chlors gegenüber dem Phosphor der Schwerpunkt der positiven Ladung sich näher am Kern des P-Atoms befindet, würde ein solches Additions-Hydrat durchaus einer gegenseitigen Ausrichtung beider Dipolmolekeln (Dipol- PCl_3 -Dipol- H_2O) entsprechen.

³⁾ Die durch Entwässern von Hydraten (evtl. im HCl -Strom) gewonnenen Trichloride, die wie RuCl_3 und RhCl_3 normalerweise mit Wasser nicht reagieren, sind u. U. in Wasser löslich.

⁴⁾ H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 455, 227 [1927].

⁵⁾ F. Reiff, Z. anorg. Chem. 208, 321 [1932]; 699.

⁶⁾ S. Wosnessenskii u. T. Stratonowa, Chem. Zbl. 1928, 11, 1195.

⁷⁾ J. N. Brønsted u. Cecil King, Z. phys. Chem. 130, 699 [1927];

⁸⁾ Brønsted, ebenda 102, 169 [1922].

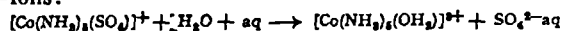
⁹⁾ Aus diesem Grunde kann man aus der annähernden Übereinstimmung der Inversionskonstante einer etwa 11 mol. ZnCl_2 -Lsg. mit der einer 0,1 n-HCl nicht auf eine vergleichbare $[\text{H}^+]$ schließen. Kann man doch im Gegensatz zur 0,1 n-HCl die konz. ZnCl_2 -Lösung nicht mehr als „wäßriges Milieu“ betrachten, da durch die hohe ZnCl_2 -Konz. die Struktur des Wassers vollständig verändert wird.

Meist werden die primären Addukte so schnell tiefgreifend verändert, daß sie nicht isoliert werden können. Vielfach folgt schnell Aquotisierung, d. h. ein Austausch der nichtionogen an das Zentralatom gebundenen Acido-Reste gegen H_2O , der in manchen Fällen zu relativ beständigen Aquokomplexen führt, die ihrerseits Hydrolyse erleiden können mit evtl. nachfolgender Aggregation zu mehrkernigen Komplexen.

Aquotisierung

Aquotisierung vollzieht sich an kationischen oder anionischen Acidokomplexen, die außer den nichtionogen gebundenen Acido-Resten noch elektroneutrale Gruppen (H_2O , NH_3 , Amine) enthalten können. Im Extremfalle werden alle Acidogruppen durch H_2O ersetzt, so daß kationische, anionenfreie Aquokomplexe gebildet werden, sofern nicht durch parallele oder nachfolgende Hydrolyse Hydroxo-aquo-Komplexe bzw. deren Umwandlungsprodukte erhalten werden. Ein Acido-aquokomplex, der in wäßriger Lösung vollständige Aquotisierung erleidet, ist z. B. das Dichlorotetraquochrom(III)-Ion: $[Cl_2Cr(OH_2)_4]^+ + H_2O + aq \rightarrow [ClCr(OH_2)_4]^{2+} + Cl^-aq$; $[ClCr(OH_2)_4]^{2+} + H_2O + aq \rightarrow [Cr(OH_2)_4]^{3+} + Cl^-aq$. Die Aquotisierung führt zu einem konzentrations- und temperaturabhängigen Gleichgewicht, das u. U. auch vom p_H beeinflusst werden kann. Es liegt in vielen Fällen ganz auf Seiten der Aquoverbindung. Die Gegenreaktion bezeichnet man als Acidierung.

Die Aquotisierung läßt sich am besten an Komplexen des 3-wertigen Kobalts und Chroms untersuchen. Die Gleichgewichtslage wird bestimmt durch die Geschwindigkeiten der Aquotisierungs- und Acidierungsreaktion. Die Reaktionskonstante der Aquotisierung ist um so größer, d. h. die Aktivierungsenergie um so kleiner, je geringer die Neigung des Acido-Restes ist, nichtionogene Bindungen einzugehen. Acidogruppen, die sich von Oxosäuren ableiten, haben, sofern die Verknüpfung mit dem Zentralion über den Sauerstoff geht, eine viel geringere Neigung, in nichtionogener Bindung zu verharren als beispielsweise Chlor. Dementsprechend verläuft die Aquotisierung des Nitrato-pentammin Kobalt(III)-Ions $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+} + H_2O + aq \rightarrow [Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+} + NO_3^-aq$ viel schneller als die analoge Aquotisierung des Chlorpentamminkobalt(III)-Ions $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, die zu dem gleichen Aquopentammin-Ion führt¹⁴⁾. Dies wird dadurch bedingt, daß die Co-Cl-Bindung in stärkerem Maße den Charakter einer Covalenz besitzt als die Bindung Co-ONO₂. Das ClO₄-Ion ist noch weniger befähigt eine nichtionogene Bindung einzugehen¹⁵⁾; bisher wurde noch keine einzige Komplexverbindung aufgefunden, bei der ClO₄⁻ als Acidogruppe nichtionogen an das Zentralatom eines Komplexes gebunden ist. Für die Aktivierungsenergie der Aquotisierung werden danach in erster Linie die Bindungsart des Acidorestes an das Zentralion und ferner der Ladungszustand der Acidogruppe bestimmend sein. Hat eine einzählige Acido-Gruppe z. B. 2 negative Ladungen, so wird sie durch eine koordinative Covalenz und zusätzlich eine Elektrovalenz an das Zentralion gekettet. Dadurch wird der Austausch gegen Wasser erschwert. So ist die Geschwindigkeitskonstante der Aquotisierung z. B. des Sulfato-pentamminkobalt(III)-Ions:



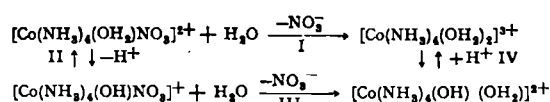
kleiner als diejenige der analogen Reaktion des Chloropentammin-Ions¹⁶⁾. Bezüglich der Acidierung liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Man könnte den Schluß ziehen, daß mit zunehmender Stärke der Bindung zwischen Acido- und Zentral-Ion wohl die Aktivierungsenergie für die Aquotisierung zunimmt (Verminderung der Reaktionskonstante) die Aktivierungsenergie der Acidierung dagegen sinkt, doch ist das experimentelle Material noch zu gering.

Die Leichtigkeit der Aquotisierung hängt auch von der Größe der positiven Ladung des kationischen Komplexes ab. Je größer sie ist, um so größer ist auch die Ablösearbeit für das Acido-Ion. Entsprechend erfolgt z. B. der Austausch des ersten Cl^- im Dichlorotetramminkobalt(III)-Ion $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + H_2O + aq \rightarrow [Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+} + Cl^-aq$ schneller als die zweite

Stufe der Aquotisierung $[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+} + H_2O + aq \rightarrow [Co(NH_3)_4(OH_2)_2]^{3+} + Cl^-aq$ (A. v. KISS¹⁴⁾).

Wie ändert sich die Reaktionskonstante der Aquotisierung, wenn ein im Komplex noch enthaltener elektroneutraler Ligand durch einen anderen elektro-neutralen oder elektronegativen ersetzt wird? Hierdurch kann die Symmetrie der Ladungsverteilung im Elektronengebäude des Zentralions und damit auch die Bindungsfestigkeit des austauschbaren Acido-Restes beeinflusst werden, was natürlich auf die Aquotisierung Rückwirkungen hat. Es fehlen dazu noch systematische Untersuchungen. Der durch eine Substitution auf die Aquotisierung ausgeübte Effekt kann auch durch einen mit Einführung des neuen Liganden geschaffenen neuen Reaktionsmechanismus verursacht werden.

Derartige ist der Fall, wenn man im Nitrato-pentamminkobalt-(III)-Ion $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$ ein NH_3 durch H_2O ersetzt. Hierdurch wird die Reaktionskonstante der Aquotisierung, die im ersten Fall zum Aquopentammin-Ion, im zweiten zum Diaquotetrammin-Ion führt, wesentlich heraufgesetzt. Bedingt wird dies dadurch, daß beim Nitrato-aquo-Ion ein anderer Reaktionsweg für den Austausch des NO_3^- -Ions gegen H_2O möglich ist, der schneller zum Erfolg führt. Brönsted¹⁷⁾ konnte nachweisen, daß die Aquotisierung des Nitrato-aquo-Ions nach folgendem Schema verläuft:



Es existieren zwei Reaktionswege. Der direkte (I) ist der normale, der bei der Aquotisierung des Nitrato-pentammin-Ions allein besteht. Der zweite führt über die Stufen II, III und IV zum Diaquotetrammin-Ion. Die Aquo-Gruppe des Nitrato-aquo-Ions besitzt Säurefunktion und vermag durch Abgabe eines Protons an eine H_2O -Molekel der Umgebung in eine Hydroxo-Gruppe überzugehen, wodurch das ursprüngliche Kation eine positive Ladung verliert. Das in dem sich schnell einstellenden Säure-Basen-Gleichgewicht II vorhandene Nitratohydroxo-Ion kann sich ebenfalls aquotisieren (III) unter Bildung des Hydroxo-aquotetrammin-Ions. Da jedoch das Nitratohydroxo-Ion nur einfach positiv geladen ist, muß die Ablösearbeit für NO_3^- geringer sein als bei dem doppelt positiv geladenen Nitrato-aquo-Ion. Dem zur Folge ist die Aktivierungsenergie des Reaktionsweges III geringer als die von dem normalen Reaktionsweg I, der, wie gesagt, bei der Aquotisierung des Nitrato-pentammin-Ions allein gangbar ist. Das bei der Reaktion III gebildete Hydroxo-aquo-Ion vermag durch Aufnahme eines Protons von einem Hydroxonium-Ion des Wassers in das Diaquo-Ion überzugehen. Es liegt hier ein zweites sich ebenfalls schnell einstellendes Säure-Basen-Gleichgewicht (IV) vor. Infolge der Schnelligkeit, mit der sich die Gleichgewichte II und IV einstellen, ist für die Bildung des Diaquo-Ions die Reaktion III allein geschwindigkeitsbestimmend. Da die für die Geschwindigkeit von III maßgebende Konzentration der Nitratohydroxo-Ionen mit steigender H-Ionenkonzentration entsprechend dem vorgelegten Gleichgewicht II zurückgedrängt wird, muß die Geschwindigkeit von III im Gegensatz zu I p_H -abhängig sein; d. h. je höher die H-Ionenkonzentration, um so kleiner die Konzentration der Nitratohydroxo-Ionen und um so kleiner die Geschwindigkeit von III. Auf Grund des Reaktionsschemas konnte Brönsted für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit (beide Reaktionswege) eine Gleichung ableiten, die experimentell bestätigt wurde. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von I und III für eine bestimmte H-Ionen- und Salzkonzentration¹⁸⁾ läßt sich nur bei Kenntnis der für das Säure-Basen-Gleichgewicht II maßgebenden Konstanten genau angeben. Wenn man für diese den plausiblen Wert 10^{-8} annimmt, so ergibt sich, daß die Reaktion III etwa um das Millionenfache schneller als I verläuft.

Bei der Aquotisierung des Nitrato-aquo-tetrammin-kobalt-(III)-Ions handelt es sich um eine cis-Konfiguration, bei der sich die Aquo-Gruppe in unmittelbarer Nähe der Nitrato-Gruppe befindet, sie könnte sich auch in trans-Stellung befinden. Der Einfluß solcher sterischer Faktoren ist noch nicht systematisch untersucht worden. Das cis-Chloro-aquo-diäthylendiamminkobalt-Ion $[Coen_2(OH_2)Cl]^{2+}$ aquotisiert sich zum Diaquo-Ion $[Coen_2(OH_2)_2]^{3+}$ schneller als die entspr. trans-Verbindung und gleichartig verhält sich die cis-Dichloro-Verbindung $[Coen_2Cl_2]Cl$ in Vergleich zur trans-Verbindung bei der Aquotisierung zum Chloro-aquo-Komplex, nur ist hier der Unterschied noch ausgeprägter¹⁹⁾. Ob dies verallgemeinert werden kann, läßt sich noch nicht entscheiden. Um die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Zentralion festzustellen, müßte man analoge

¹⁴⁾ A. v. KISS u. D. v. CZEGLEDY, Z. anorg. Chem. 236, 407 [1939].

¹⁵⁾ Das sogar benzol-lösliche $AgClO_4$ ist der bisher einzige Fall für eine nicht ausgesprochen salzartige Bindung zwischen Metall und ClO_4^- .

¹⁶⁾ B. Adell, Z. anorg. Chem. 246, 303 [1941]; 249, 251 [1942].

¹⁷⁾ J. N. Brönsted, Z. phys. Chem. 122, 383 [1926].

¹⁸⁾ Die Gleichgewichtslage hängt von den Aktivitäten der beteiligten Ionen ab, die ihrerseits wieder von der H^+ und Salzkonzentration (ionale Konz.) bestimmt werden.

¹⁹⁾ J. Brüll, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci 202, 1584 [1936].

Komplexe wie etwa die Chloro-pentamminsalze des 3-wertigen Chroms-, Kobalts und Rutheniums miteinander vergleichen. Entspr. Untersuchungen sind noch nicht durchgeführt.

Es ist bedauerlich, daß bisher nicht versucht wurde, die Aktivierungsenergien zu ermitteln, die für eine vergleichende Betrachtung viel geeigneter sind als Geschwindigkeitskonstanten.

Auch über die thermodynamische Seite der Aquotisierung liegen kaum Untersuchungen vor.

Gleichgewichtslage und Reaktionsaffinität hängt ab von: 1) Ionisationsenergie A_1 der Bindung $Z-X$ (Z = Zentralion; X = Acido-Gruppe), 2) Trennungsenergie A_2 der Bindung $Z-OH_2$, 3) Hydratationsaffinitäten des Acidoestes (A_3), des Acidokomplexes (A_4) und des Aquokomplexes (A_5). Die Reaktionsaffinität ergibt sich aus der Summation der Einzelarbeiten A_1 bis A_5 (dem System zugeführte Energiebeträge mit positivem, abgegebene Energiebeträge mit negativem Vorzeichen zu versehen). Die Affinität der Aquotisierung ist also eine sehr komplexe Größe und läßt keine direkten Schlüsse auf die besonders interessierenden, für die Bindungen $Z-X$ und $Z-OH_2$ charakteristischen Größen A_1 und A_2 zu.

Die Aquotisierung ist zur Gewinnung von Komplexverbindungen mit Aquo-Gruppen von Bedeutung. Sie spielt eine Rolle bei der Einwirkung von Wasser auf „formal“ salzartige Verbindungen mit Molekel- oder Schichtengitter, und zwar als Folge-reaktion einer primären, unter Bildung einer Aquosäure verlaufenden Anlagerung von Wasser (s. u.: Hydrolyse nicht salzartiger Halogenide).

Hydrolyse von Aquokomplexen und additive Salz- bildung

Der Säurecharakter der Aquokomplexe wird bedingt durch die Fähigkeit der unmittelbar an ein positives Zentralion gebundenen Aquo-Gruppen, je ein Proton an die umgebenden Wassermolekeln abzugeben, wodurch diese in Hydroxonium-Ionen H_3O^+ umgewandelt werden. D. h. also, die komplex gebundenen H_2O -Molekeln haben stärker protogene Eigenschaften als die freien Wassermolekeln, was sich bereits auf Grund elektrostatischer Betrachtungen plausibel machen läßt. Sind im Komplex mehrere Aquo-Gruppen vorhanden, so verhält sich der Komplex wie eine mehrbasische Säure. Durch Abgabe eines Protons geht eine Aquo-Gruppe in eine Hydroxo-Gruppe über, die nun als protophile Gruppe Basenfunktion besitzt. Es bildet sich ein Säure-Basen-Gleichgewicht heraus. Im Falle des Hexa-aquo-chrom(III)-Ions: $[Cr(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Cr(OH_2)_5OH]^{2+} + H_3O^+$. Diese Säurefunktion findet man bei allen kationischen Aquokomplexen unabhängig davon, ob außer den Aquo-Gruppen noch andere elektronegative oder elektroneutrale Liganden vorhanden sind. Durch Zugabe von Lauge werden die Gleichgewichte infolge Herabsetzung der H^+ -Konzentration nach Seiten des Hydroxo-Komplexes verschoben, so daß die quantitative Überführung des Aquokomplexes in den entsprechenden Hydroxokomplex, d. h. in das Hydroxyd, gelingt. Wird in einem kationischen Aquokomplex eine Aquo-Gruppe in eine OH-Gruppe verwandelt, so verringert sich die positive Ladung des Komplex-Ions um eine Einheit. Auf das Komplexsalz bezogen bedeutet es den Austritt eines ionogen gebundenen Säurerestes, der gewissermaßen durch die gebildete, nichtionogen gebundene Hydroxo-Gruppe ersetzt wurde, was mit der Entstehung eines basischen Salzes identisch ist. Dieser als Hydrolyse zu bezeichnende Vorgang besteht also, wie A. Werner an zahlreichen Beispielen erstmalig bewies, nicht in einem primären Ersatz von Säureresten durch OH-Gruppen, sondern vielmehr in einer Protonenabgabe einer Aquo-Gruppe, wodurch diese in eine Hydroxo-Gruppe übergeht. Die reversible Reaktion gehorcht dem Massenwirkungsgesetz, und man gelangt mit ihr, wie P. Pfeiffer zeigen konnte²⁰⁾, zu den von Arrhenius aufgestellten Hydrolysegleichungen. Man kann sagen, daß die Säurefunktion der komplex gebundenen Aquo-Gruppen die Hydrolyse bedingt. Der umgekehrte Vorgang, d. h. die Anlagerung eines Protons an eine Hydroxo-Gruppe, wodurch eine Aquo-Gruppe entsteht, ist durch die Basenfunktion ersterer bedingt. Vereinigt man also eine Hydroxobase mit nichtionogen gebundenen OH-Gruppen mit einer Säure, so besteht die Salz-**bildung** nicht in einer Abspaltung von Wasser, sondern in einer Umwandlung von einer oder mehreren Hydroxo-Gruppen in Aquo-Gruppen durch Pro-

tonen-Aufnahme. Diese Art der Salz-**bildung** bezeichnete P. Pfeiffer²¹⁾ als additive Salz-**bildung**. Die von P. Pfeiffer entwickelte Theorie ist ebenso umfassend wie die Wernersche Hydrolyse-theorie. Beide lassen sich auf Reaktionen in flüssigem Ammoniak übertragen (s. u.).

Komplexe mit Acido-Gruppen können bei passendem p_H -Wert Hydrolyse erleiden, indem ein oder mehrere Acido-Gruppen durch Hydroxo-Gruppen ersetzt werden. Man kann annehmen, daß sich primär eine Aquotisierung vollzieht und die neu in die Koordinationssphäre des Zentralions eingetretene Aquo-Gruppe ein Proton abspaltet und so in eine Hydroxo-Gruppe übergeht.

Die Hydrolyse-theorie von Werner ist an sich nicht auf kationische Aquokomplexe beschränkt. Wenn aus dem elektro-neutralen Komplex $[Cl_4Pt(OH_2)_2]$ ein Proton abgegeben wird $[Cl_4Pt(OH_2)_2] + H_2O \rightleftharpoons [Cl_4Pt(OH_2)(OH)]^- + H_3O^+$ unter Bildung eines anionischen Chlorhydroxo-Komplexes, so ist dieser Vorgang grundsätzlich nicht von der Hydrolyse eines kationischen Aquokomplexes zu unterscheiden. Man könnte also die Säurefunktion von Aquosäuren, die etwa durch Anlagerung von Wasser an gewisse Metallhalogenide wie $PtCl_4$, $AuCl_3$ u. a. entstehen, unter dem Gesichtswinkel der Hydrolyse betrachten. Jedoch besteht im Endeffekt ein Unterschied. Während bei der Hydrolyse eines Komplexsalzes mit kationischem Aquokomplex eine der Zahl der abgegebenen Protonen äquivalente Menge, in zweiter Sphäre ionogen gebundener Anionen aus dem Komplexsalz verschwindet, verbleiben bei der Protonen-Abgabe einer Aquosäure alle etwa vorhandenen Anionen, da sie nichtionogen gebunden sind, und aus der Lösung läßt sich ein Hydroxoniumsalz der Aquosäure gewinnen, sofern seine Stabilität genügend groß ist.

1. Hydrolyse eines kationischen Aquokomplexes:

$[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]^{3+} + 3NO_3^- + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)]^{2+} + H_3O^+ + NO_3^-$. Das aus der Lösung gewinnbare Salz $[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)](NO_3)_2$ enthält ein NO_3^- weniger als der Ausgangsstoff.

2. Säurefunktion einer Aquosäure:

$Cl_4Pt(OH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow [Cl_4Pt(OH)_2]^{2-} + 2H_3O^+$. Sämtliche Anionen (Cl^-) verbleiben im Komplex.

Daher ist es zweckmäßig, den Begriff „Hydrolyse“ nur dann anzuwenden, wenn in dem Hydrolyseprodukt gegenüber dem Ausgangsstoff ein oder mehrere Anionen fehlen.

Die kationischen Aquokomplexe sind allgem. schwache Säuren, deren Dissoziationskonstante K_0 (auf unendliche Verdünnung extrapoliert) innerhalb von etwa drei Zehnerpotenzen variieren. K_0 hängt von der Zahl der im Komplex gebundenen Aquo-Gruppen, den außerdem vorhandenen Liganden und vor allem vom Zentralion ab. Mit zunehmender Zahl der Aquo-Gruppen ohne Wechsel des Zentralions oder der Art der sonst noch vorhandenen Liganden nimmt K_0 monoton zu, wie eine Untersuchung der Aquoamminokobalt-Komplexe zeigt²²⁾. Vom Aquopentamin- bis zum Tetraquodiammin-Komplex von $2,04 \cdot 10^{-6}$ bis $4,0 \cdot 10^{-4}$. Die Art der übrigen Liganden scheint einen relativ kleinen Einfluß zu haben. Jedoch ist das Tatsachenmaterial noch zu gering, um weitgehende Schlüsse zu rechtfertigen. Beim Ersatz einer Aquo-Gruppe durch einen elektronegativen Liganden wird bereits infolge des Austritts der Aquo-Gruppe erfahrungsgemäß die Dissoziationskonstante herabgesetzt. Durch die Verminderung der positiven Ladung des Komplexions bei Eintritt eines einwertigen elektronegativen Liganden wird die Ablösearbeit für ein Proton vergrößert und so ebenfalls die Säurestärke herabgesetzt. Nach Uemura²³⁾ besitzt eine wäßrige Lösung von Diaquo-tetramminchrom(III)-chlorid $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Cl_3$ bei der Konz. $0,33 \cdot 10^{-3}$ einen p_H -Wert 3,4 und eine Lösung von Chloro-aquotetramminchrom(III)-chlorid $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]Cl_2$ bei der Konz. $0,2 \cdot 10^{-3}$ den p_H -Wert 3,9, was den Dissoziationskonstanten $5,5 \cdot 10^{-6}$ bzw. $0,83 \cdot 10^{-6}$ entspricht. Die Dissoziationskonstante ist also durch Einführung des Chlors auf etwa den siebenten Teil herabgedrückt worden.

Die Acidität wird auch entscheidend von der Art des Zentralions bestimmt. Eine Erhöhung des für das Zentralion charakteri-

²⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4036 [1907].

²¹⁾ S. A. Werner u. P. Pfeiffer: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (Braunschweig 1923), S. 245.

²²⁾ J. N. Brønsted u. K. Volquartz, Z. phys. Chem. (A) 134, 97 [1938].

²³⁾ Bull. chem. soc. Japan 10, 267 [1935].

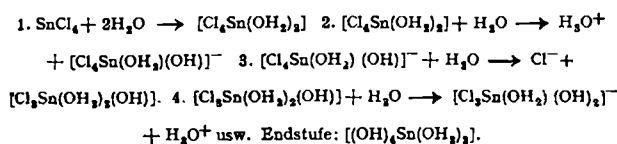
stischen elektrostatischen Potentials $z \cdot e^2/r$ (z = Anzahl pos. Ladungen, r = Radius) muß, elektrostatisch bedingt, eine Steigerung der protogenen, also sauren Eigenschaften bewirken. Wesentlich ist aber auch die Bindungsart zwischen Zentralion und koordinierter Aquo-Gruppe. In extremen Fällen kann die Bindung entweder durch rein elektrostatische Kräfte zwischen dem Zentralion und dem Dipol des H_2O oder durch eine koordinative Covalenz, d. h. durch ein gemeinsames Elektronenpaar bewirkt werden. (Normaler Komplex bzw. Durchdringungs-Komplex). Daß auch in reinen Aquokomplexen die H_2O -Molekeln covalent gebunden sein können, geht aus magnetischen Untersuchungen am Rubidium-Kobaltalaun $RbCo(SO_4)_3 \cdot 12 H_2O$ hervor²⁴). Der Diamagnetismus des Hexaquokomplexes $Co(OH_2)_6^{3+}$ ist für einen Durchdringungskomplex typisch. Da die O-Atome der Aquo-Gruppen bei Durchdringungskomplexen in enger Wechselwirkung mit dem Zentralion stehen als bei normalen Komplexen, sollte die Acidität analog gebauter Aquokomplexe mit Zentralionen gleicher Ladung um so ausgeprägter sein, je mehr sie sich dem Charakter der Durchdringungskomplexe nähern.

Z. B. ist das Hexaquochrom(III)-Ion $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ eine bedeutend stärkere Säure als das Hexaquoaluminium-Ion $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ (Dissoziationskonst.: $1,26 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1,3 \cdot 10^{-5}$)²⁵), was darauf zurückgeführt werden kann, daß der Al-Komplex ein normaler ist, der Cr-Komplex sich wenigstens dem Charakter eines Durchdringungskomplexes nähert. Bemerkenswert sind die stark sauren Eigenschaften der Aquoplatin-(IV)-komplexe. So ist das Diaquotetramminplatin(IV)-Ion eine so starke Säure, daß es sich in wäßriger Lösung aus der Dihydroxo-Verbindung durch Einwirkung von Säure nach dem Schema $[(H_2N)_4Pt(OH)_2]^{2+} + 2H_3O^+ \rightarrow [(H_2N)_4Pt(OH_2)_2]^{4+} + 2H_2O$ überhaupt nicht darstellen läßt. Würde man das feste Diaquosalz in Wasser auflösen, so würde es spontan in das Dihydroxo-Ion übergehen. Die hohe Ladung des Zentralions ist natürlich für die stark protogenen Eigenschaften der Aquo-Gruppen mitbestimmend; aber hierdurch allein läßt sich die extrem hohe Acidität nicht erklären. Besitzt doch $[Cl_4Pt(OH_2)_2]$ ebenfalls stark saure Eigenschaften, obwohl hier die positive Ladung des Zentralions weitgehendst durch die 4 Chlor-Ionen abgeschirmt ist. Da es sich bei den Platin(IV)-komplexen um typische Durchdringungskomplexe handelt, muß man annehmen, daß die Bindung $Pt-OH_2$ ausgesprochen covalent ist und hierdurch der außergewöhnlich stark protogene Charakter der an $Pt(IV)$ gebundenen Aquo-Gruppen bedingt wird.

Widersprechend scheinen zunächst die Eigenschaften des Hexaquo-eisen(III)-Ions $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ zu sein, das nach Brönsted eine etwa 50 mal größere Dissoziationskonstante besitzt als das Hexaquochrom-Ion, obgleich ersteres einen normalen Komplex darstellt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß nach G. Jander das Aquoeisen(III)-Ion in verdünnter Lösung eine Aggregation erleidet, die unter Erhöhung der $[H^+]$ verläuft, so daß sich die von Brönsted bestimmte Dissoziationskonstante gar nicht auf das Hexaquo-eisen(III)-Ion selbst bezieht.

Hydrolyse nichtsalzartiger Halogenide

Man kann annehmen, daß die Hydrolyse salzartiger Verbindungen (z. B. $ZnCl_2$), die sich mit Wasser zunächst rein additiv vereinigen, über die durch Aquotisierung gebildeten kationischen Aquokomplexe verläuft. Es fragt sich, wie der Mechanismus der Hydrolyse von nichtsalzartigen Halogeniden wie $SnCl_4$ oder $SiCl_4$ beschaffen ist. Obwohl sich die Existenz von Aquokomplexen nicht nachweisen läßt, kann man das Wernersche Hydrolyseschema anwenden:



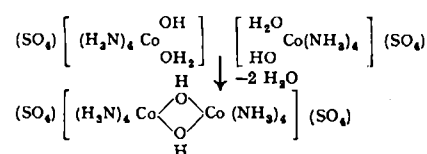
Das Dihydrat reagiert als Aquosäure und gibt entsprechend definierte Salze mit Cineol und Dioxan (F. Reiff, l. c.) der Zusammensetzung $[Cl_2Sn(OH_2)_2] (HR)_2$ (R = Cineol od. Dioxan). Das in 3. Reaktionsfolge entstehende Trichloro-hydroxo-diaquozinn konnte von P. Pfeiffer als Ätherat $[Cl_3Sn(OH_2)O(C_2H_5)_2(OH)]$ isoliert werden²⁶). Dieses erste Hydrolysenprodukt verhält sich ebenfalls wie eine Aquosäure und liefert entsprechend ein Cineolsalz $[Cl_2Sn(OH_2)_2] (HR)_2$ ²⁶). Bei der Hydrolyse wechseln sich Protonen-Abspaltung und Aquotisierung ab und als Endprodukt sollte das Dihydrat des Zinn(IV)-hydroxyds entstehen. Vorher findet jedoch eine Aggregation durch Ver-

olung (s. u.) unter teilweiser Dehydratation statt²⁷). Es ist also unnötig, für die Hydrolyse von Zinn(IV)-chlorid und anderen flüchtigen, nichtsalzartigen Halogeniden einen von der Hydrolyse der kationischen Halogenaquo-Komplexe abweichenden Chemismus anzunehmen. Selbstverständlich braucht die Hydrolyse der in Frage stehenden Halogenide nicht immer nach dem soeben entwickelten Schema zu verlaufen. Es ist denkbar, daß Halogenidmolekeln entweder als solche oder als Hydrat auch durch Zusammenstoß mit Wassermolekeln direkt Cl^- gegen OH^- austauschen. Im allgem. dürfte aber der andere Weg der Hydrolyse der bevorzugtere mit der geringeren Aktivierungsenergie sein.

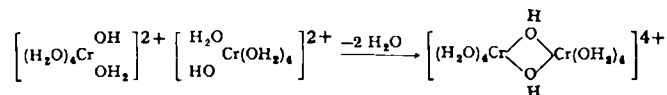
Aggregationsvorgänge (Verolung)

Die soeben genannten Aggregationsvorgänge spielen auch bei der Hydrolyse von kationischen Aquokomplexen eine Rolle.

Die bei der Hydrolyse eines kationischen Aquokomplexes primär entstehenden Hydroxo-aquo-Komplexe vermögen zunächst zu zweikernigen Komplexen zu aggregieren, indem nach Austritt je einer Aquo-Gruppe zwei nunmehr mit einer Koordinationslücke behafteten Komplexe so zusammentreten, daß sie sich vermittels der vorhandenen noch additionsfähigen beiden OH-Gruppen wechselseitig koordinativ absättigen^{27a}). Dieser Reaktionstyp wurde zuerst an Hydroxo-aquoammin-Komplexen des 3-wertigen Kobalts studiert und vollzieht sich z. B. beim Erhitzen des festen Hydroxo-aquotetramminkobalt(III)-sulfats:



Strukturchemisch gesehen kann man sagen, daß zwei Koordinationsoktaeder derart verknüpft werden, daß sie eine gemeinsame Kante besitzen. Die beiden verknüpfenden OH-Gruppen haben nicht mehr den Charakter von Hydroxo-Gruppen, d. h. es fehlt ihnen das Additionsvermögen für Protonen, also die Basenfunktion. Deshalb hat Werner die Brücken-OH-Gruppen besonders „Ol-Gruppen“ genannt, und ihre Bildung wird als „Verolung“ bezeichnet. Dieser Vorgang kann sich bei der Hydrolyse von kationischen Aquo-Komplexen auch in wäßriger Lösung abspielen. Versetzt man z. B. eine wäßrige Lösung von Hexaquochrom(III)-chlorid bei etwa 0° mit einem Äquivalent NaOH, so bildet sich infolge der hierdurch geförderten Hydrolyse das Hydroxo-pentaquochrom-Ion: $[Cr(OH_2)_6]^{3+} + OH^- \rightarrow [Cr(OH_2)_5(OH)]^{2+} + H_2O$. Dieser Vorgang ist streng reversibel²⁸). Erwärmt man jedoch auf etwa 50°, so tritt, wie die Änderung der elektr. Leitfähigkeit zeigt, Aggregation ein, die zu höher geladenen Ionen führt²⁹). Analog zur Verolung des Hydroxo-aquotetrammin-Komplexes wird man die Bildung eines zweikernigen Diolkomplexes annehmen dürfen:



Für diese Verolung spricht vor allem die Unfähigkeit des Komplexions, im Gegensatz zum Hydroxopentaquo-Ion, bei 0° C. Protonen unter Rückbildung des Hexaquochrom-Ions anzulagern. Durch Kochen wird bei weitergehender Hydrolyse (Bildung neuer Hydroxo-Gruppen) eine fortschreitende Verolung bewirkt. Es sei erwähnt, daß die Verknüpfung der Zentral-Ionen auch durch drei „Ol-Brücken“ bewirkt werden kann (gemeinsame Flächen der Koordinationsoktaeder, Bildung von Triolkomplexen).

Verolung erfolgt nicht nur bei Aquo-chrom- oder Kobaltkomplexen; sie ist vielmehr eine häufige Folgereaktion der Hydrolyse von Aquo-Ionen und konnte z. B. von G. Jander³⁰) bei der Hydrolyse des Hexaquo-eisen(III)-Ions genau verfolgt werden. Gleichzeitig mit Hydrolyse und Verolung kann eine Acidierung eintreten, d. h. Übergang eines Anions aus der ionogenen in die nichtionogene Bindung, wie dies z. B. beim Erhitzen von Chromalaun-Lösungen auf 90° geschieht³¹).

²⁷) G. Jander u. K. F. Jahr, Koll. Chem. Bh. 43, 323 [1936].

^{27a}) Die Idee, daß zwei Zentralatome durch zwei OH-Brücken miteinander verknüpft sein können, stammt von P. Pfeiffer.

^{28a}) A. Lottermoser, R. Schmid u. Peh-Chuan Chü, Kolloid-Z. 92, 129 [1940]; vgl. auch G. Jander u. K. F. Jahr, Koll. Chem. Bh. 43, 337 [1936].

²⁹) Helv. Chim. Acta. 27, 771 [1944].

³⁰) Kolloid-Bh. 43, 330 [1936].

³¹) W. R. Atkin u. E. Chollet, Chem. Zbl. 1934, 11, 3236.

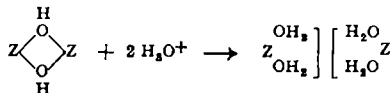
²⁴) H. Bommer, Z. anorgan. Chem. 247, 35 [1941].

²⁵) P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. 87, 235 [1914].

²⁶) P. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 235 [1914].

Bildung von Hydroxokomplexen

Mit Hydrolyse und additiver Salzbildung in gewissem Zusammenhang steht die Amphoterie, d. h., daß sich gewisse Metallhydroxyde sowohl in Säuren als auch in Laugen lösen. Sofern die Hydroxyde den Charakter von Hydroxo-Verbindungen haben, kann man für die Auflösung in Säuren die Theorie der additiven Salzbildung anwenden. Auch bei mehr oder weniger verolten Hydroxyden besteht die Reaktion mit Säure in einer additiven Salzbildung unter Sprengung der Ol-Brücken:



Haben Hydroxyde nicht mehr den Charakter von Hydroxo-Verbindungen, wie dies z. B. beim stabilen $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ der Fall ist (Koordinationsgitter), so ist der Mechanismus der Salzbildung verschieden, je nachdem er über den Zustand der Lösung verläuft oder als Reaktion der Hydroxonium-Ionen mit dem festen Hydroxyd zu betrachten ist. Im ersten Fall besteht die Salzbildung lediglich in einer Vereinigung der OH^- mit den H_3O^+ -Ionen unter Bildung von H_2O . Im zweiten Fall erfolgt ein Protonenübergang von den Hydroxoniumionen auf die in der Oberfläche des Hydroxyds befindlichen OH^- -Ionen, wodurch diese in Hydratwassermolekeln umgewandelt werden und in der Koordinationssphäre der Metallionen verbleiben. Durch weitere Anlagerung von H_2O wird die Hydrathülle des Metallions vervollständigt und die Ablösung eines vollhydratisierten Metallions aus der Oberfläche des Hydroxyds ermöglicht.

Die Säurenatur der amphoteren Hydroxyde hat man in Anlehnung an die Dissoziation von Oxosäuren wie HNO_3 , H_2SO_4 u. a. mit der Annahme zu erklären versucht, daß diese Hydroxyde nicht nur in Metall- und OH^- -Ionen, sondern auch in H^+ -Ionen und Oxometallionen zu dissoziieren vermögen.

Z. B. bestünden beim Aluminiumhydroxyd zwei verschiedene Dissoziationsschemata: 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$. 2) $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}_2^{3-} + 3\text{H}^+$. Während aber die Neutralisation von typischen Oxosäuren zu Salzen führt, die dem Dissoziationsschema – Oxosäure \rightarrow Anion + H^+ – entsprechend die unveränderten Oxo-Anionen im Kristallgitter aufweisen, kristallisieren aus den durch Auflösen von amphoteren Hydroxyden in Alkalilaugen erhaltenen Lösungen keine Oxosalze, die der angenommenen einfachen Säuredissoziation der Hydroxyde entsprechen²³⁾. Die kristallisierten erhaltenen Alkali- und auch Erdalkalisalze enthalten stets Wasser, das entweder vollkommen oder teilweise in Form von OH^- -Gruppen vorliegt, so daß die beim Erhitzen entweichenden Wassermolekeln erst sekundär aus OH^- -Gruppen gebildet werden. Beim Calciumaluminat konnte die Strukturformel als Calcium-hexahydroxoaluminat $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ röntgenographisch bewiesen werden.

Man wird annehmen dürfen, daß sich bei der Einwirkung von OH^- auf Aluminiumhydroxyd Hydroxokomplexe in der wäßrigen Lösung bilden: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Aus den natronalkalischen Lösungen des Aluminiumhydroxyds kristallisieren wasserärmere Salze aus, z. B. $2 \text{NaOH} \cdot 2 \text{OAlOH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, die wahrscheinlich Oxohydroxosalze darstellen. Damit ist aber in keiner Weise gesagt, daß sich in natronalkalischer Lösung tatsächlich Oxohydroxoaluminat-Ionen befinden, da bei der Kristallisation sehr wohl eine teilweise Anhydrierung erfolgen kann. Es wäre auch falsch, weil u. U. wasserfreies Aluminat NaAlO_2 aus einer Lösung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in konz. Natronlauge bei 165° auskristallisiert, schließen zu wollen, daß in wäßriger Lösung AlO_2^- als Anionen vorliegen. Auch ist es abwegig, die Auf-

lösung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in wäßrigem Alkalihydroxyd durch eine Gleichung wiederzugeben, die eine Dissoziation des Hydroxyds in AlO_2^{3-} -Ionen und H^+ -Ionen voraussetzt. Das Grundsätzliche des Lösungsvorganges charakterisiert man, wie oben, durch die Bildung eines Hydroxokomplexes. Da der Hydroxokomplex eine sekundäre Dissoziation erleidet, etwa: $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^- + 2 \text{OH}^-$, was der Aquotisierung eines Halogenokomplexes analog ist, kann auch gegen folgende Schreibweise nichts eingewendet werden: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^-$, wobei auf die 6-Zähligkeit des Aluminiumions Rücksicht genommen ist. In welchem Ausmaße Aluminationen mit 6 bzw. 4 OH^- -Gruppen in der Lösung vorhanden sind, hängt von der OH^- -Ionenkonz. ab. Möglich ist auch die Bildung mehrkerniger Hydroxokomplexe durch Verolung; aber dies berührt nicht das Grundsätzliche am Mechanismus der Auflösung in Alkalilauge: eine Addition von OH^- an das Zentralion und keine Wasserabspaltung zwischen den OH^- -Gruppen des Hydroxyds und den OH^- -Ionen des NaOH .

Wie sich im einzelnen komplexchemisch die Auflösung eines amphoteren Hydroxyds beim Behandeln mit Alkalilauge abspielt, hängt von der Struktur des Hydroxyds ab, die oft vom Alterungszustand bedingt wird. Bei verolten Hydroxyden können, sofern die OH^- -Ionenkonz. genügend groß ist, Ol-Brücken aufgesprengt werden, wie es z. B. beim Behandeln von schwach gealtertem Chromhydroxyd mit konzentrierter Alkalilauge geschieht. In welchem Ausmaße Aufspaltung stattfindet, ist sehr individuell und durch den Grad der Verolung sowie die Laugenkonz. bestimmt.

Die Zahl der amphoteren Hydroxyde ist, wie R. Scholder zeigen konnte, sehr viel größer, als man früher annahm. Allerdings lösen sich manche Schwermetallhydroxyde nur in sehr konz. Laugen. Man darf aber hieraus nicht auf eine besondere Instabilität der betr. Hydroxokomplexe schließen, da für das Ausmaß der Hydroxosalzbildung außer der OH^- -Ionenkonz. das Löslichkeitsprodukt des betr. Hydroxyds entscheidend ist. Nach W. Feilke²⁴⁾ beträgt die Zerfallskonstante des Tetrahydroxokupfer(II)-Ions $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ nur etwa $6 \cdot 10^{-17}$, was auf einen sehr stabilen Komplex schließen läßt. Da aber das Löslichkeitsprodukt von $\text{Co}(\text{OH})_2$ außerordentlich klein ist ($L = 1,6 \cdot 10^{-16}$), ergibt sich in verd. Natronlauge eine nur sehr geringe Löslichkeit.

Es gibt auch Oxyde, wie As_2O_3 , die amphoterer Charakter besitzen, ohne daß von ihnen ein Hydrat existiert. Erwiesen ist, daß As_2O_3 in wäßriger Lösung sauer reagiert, was auf die Bildung des Trihydrates $\text{As}(\text{OH})_3$ zurückgeführt wird, welches Säurefunktion besitzt: $\text{As}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{HO})_2\text{AsO}]^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Ob dies den wirklichen Verhältnissen entspricht, kann noch nicht gesagt werden. Es wäre auch denkbar, daß $\text{As}(\text{OH})_3$ hydratisiert ist und sich als Aquosäure verhält: $[(\text{HO})_2\text{AsOH}_2] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [(\text{HO})_2\text{AsOH}]^-$, so daß eine Reaktion mit NaOH in Lösung zunächst unter Bildung eines Hydroxo-komplexes verläuft: $[(\text{HO})_2\text{AsOH}_2] + \text{OH}^- \rightarrow [(\text{HO})_2\text{AsOH}]^- + \text{H}_2\text{O}$. Aus einer Lösung des sich ähnlich dem As_2O_3 verhaltenden Sb_2O_3 in Natronlauge läßt sich ein Salz der Formel $\text{SbO}_2\text{Na} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gewinnen, das als Hydroxosalz $[\text{Sb}(\text{OH})_4]\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ formuliert werden kann.

Wir haben die wichtigsten komplexchemischen Vorgänge im Aquosystem besprochen, soweit sie für den Vergleich mit den in flüss. Ammoniak vorsichgehenden in Betracht kommen. Viele Fragen sind noch offen, die z. Tl. nur mit physikalischen Methoden beantwortet werden können. Die Zahl der physikochemischen Messungen, die den hier behandelten Problemen gewidmet sind, muß in vielen Punkten als völlig unzureichend bezeichnet werden. Aufzuzeigen, daß die Komplexchemie der wäßrigen Lösungen durchaus noch nicht erschöpfend untersucht wurde und noch manches ungelöste, aber durchaus lösbare Problem birgt, ist ein wesentlicher Zweck der vorstehenden Ausführungen, wenn auch zunächst die Grundlagen für eine vergleichende, im 2. Teil dieser Abhandlung vorzunehmende Betrachtung mit den sich in flüssigem Ammoniak vollziehenden komplexchemischen Vorgängen gegeben werden sollte.

Eingeg. am 3. März 1950.

[A 256]

²³⁾ Nur unter besonderen Bedingungen wie sehr hohe Laugenkonz. und höhere Temperaturen können auch wasserfreie Salze erhalten werden. Vgl. R. Scholder, W. Kleeberg u. M. Schröder: *Anorg. Chemie*, III, S. 141, *Fiat Review of German Science* (Deutsche Ausgabe), Wiesbaden 1945.