

Die Ionengleichgewichte bei der Bildung von Metallkomplexen

Von Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Chemisches Institut der Universität Zürich

Die Ergebnisse der klassischen Komplexchemie wurden mit einer verhältnismäßig kleinen Zahl stabiler Komplexe erhalten. Inzwischen haben Messungen der Ionengleichgewichte nicht nur alte Ergebnisse bestätigen können, sondern darüber hinaus neue wesentliche Erkenntnisse über die Bildung von Komplexen, die Stabilität von Zwischenkomplexen und die Konfiguration der Komplexe ergeben.

1. Klassische Komplexchemie

Tausende präparativ dargestellter Verbindungen höherer Ordnung bilden die Grundlage der klassischen Komplexchemie. Die Koordinationslehre Werners bietet ein Verständnis für ihre Existenz und macht bestimmte Aussagen über ihren Elektrolytcharakter und ihre chemischen Eigenschaften. Die Zahl der Isomeren erlaubte es, über die geometrische Anordnung der um das Metall gelagerten Liganden eine Vorstellung zu gewinnen, welche fast ohne Ausnahme durch physikalische Forschungsmethoden, vor allem die röntgenographische Strukturaufklärung an Kristallen, bestätigt worden ist.

Dennoch sind der präparativen Komplexchemie als Forschungsmittel bestimmte Grenzen gesetzt. Die erfolgreichen klassischen Arbeiten sind mit einer auffallend kleinen Zahl von Metallen als Zentralatome ausgeführt worden. Immer wieder sind Kobalt(III)- und Chrom(III)-Verbindungen untersucht worden. Daneben spielen die Komplexe der Platinmetalle eine große Rolle, während die übrigen Metalle nur wenig oder gar nichts zur Theorie beigetragen haben. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Forschung mit Hilfe präparativer Methoden recht stabile Verbindungen benötigt. Die Liganden müssen mit einer gewissen Festigkeit am Zentralatom haften, so daß man ganz bestimmte Änderungen an der Verbindung vornehmen kann, ohne daß das Ganze auseinanderfällt. Um das Komplexion als Einheit zu erkennen, muß man es von einem Salz mit einem ersten Gegenion in ein anderes mit einem andern Gegenion überführen können. Um die Struktur von cis-trans-Isomeren aufzuklären, sind die beiden Heteroliganden, deren Anordnung ermittelt werden soll, durch andere Gruppen (etwa eine bifunktionelle) zu ersetzen, ohne daß die übrigen Liganden losgerissen werden. Bei der Suche nach optischen Antipoden, mit dem Metall als Asymmetriezentrum, darf keine rasche Racemisierung eintreten. Man kann also die Strukturaufklärung des Komplexsalzes präparativ nur durchführen, wenn der Ersatz eines Liganden durch einen andern eine erhebliche Aktivierungsenergie benötigt und eine derartige Substitution deshalb langsam vor sich geht. Chrom, Kobalt und die Platinmetalle bilden derartige robuste Komplexe. Robustheit ist dabei nicht etwa gleichbedeutend mit großer Bildungsenergie, sondern soll lediglich eine Aussage machen über die Geschwindigkeit des Zerfalls und damit auch der Bildung solcher komplexer Teilchen.

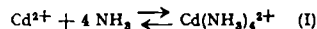
Wie wichtig die Robustheit für die präparative Komplexchemie ist, geht aus dem Beispiel der Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe einerseits mit denjenigen von Ni(II) und Cu(II) hervor. Alle vier Metalle lagern in der Wertigkeitsstufe II vier Liganden in quadratischer Anordnung an. Bei den beiden Platinmetallen hatte schon Werner diese Aussage über die Geometrie der Koordinationsphäre machen können¹⁾, während bei Ni und Cu erst die Untersuchung kristallisierter Komplexe mit Röntgenstrahlen das erste starke experimentelle²⁾ Argument für die quadratische Konfiguration brachten³⁾, weil hier die rasche Einstellung der Komplexgleichgewichte die Isolierung von cis- und trans-Isomeren nicht erlaubt.

Aber nicht nur stereochemische Fragen sind oft schwierig zu beantworten, sondern es kann auch unmöglich sein, nur die Koordinationszahl mit Hilfe präparativer Methoden zu bestimmen. Wie steht es damit z. B. beim Cd^{2+} ? Aus wasserfreiem Cadmiumchlorid und Ammoniakgas lassen sich die Addukte: $\{\text{CdCl}_2 \cdot \text{NH}_3\}$, $\{\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\}$, $\{\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3\}$ und $\{\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3\}$ ⁴⁾ erhalten, während aus wässriger Lösung neben dem Di-

Tetra- und Hexa- sich noch ein Penta-ammoniakat gewinnen läßt, welches zu einem einheitlichen Triammoniakat abgebaut werden kann. Werner gibt an, daß die Koordinationszahl des Cd 4 und 6 betrage, und deshalb ist z. B. das Diammoniakat als Nichtelektrolyt: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ formuliert worden, was aber ganz willkürlich ist, weil die Verbindung von Wasser zu Hydroxychlorid zersetzt wird. Die röntgenographische Strukturaufklärung des Diammoniakates zeigte, daß das Metall zwei NH_3 und vier Cl zu nächsten Nachbarn hat⁵⁾. Beträgt deshalb also die Koordinationszahl 6? Bei Beantwortung dieser Frage muß man sich dessen bewußt bleiben, daß die Koordinationszahl in einer Kristallstruktur oft etwas anderes bedeutet als was der Chemiker darunter versteht. Es ist nicht so leicht zu bestimmen, ob die vier benachbarten Chlor wirklich zur Koordinationsphäre des Metalls gehören, auch wenn man die Atomabstände zur Beantwortung heranzieht, da diese eigentlich recht unempfindlich auf den Bindungscharakter ansprechen.

2. Ältere Messungen von Ionengleichgewichten

Der Gedanke, zur Beantwortung komplexchemischer Fragen Ionengleichgewichte heranzuziehen, ist nicht neu. Um die Jahrhundertwende sind von den Schulen Bodländer⁶⁾ und Abegg, sowie von Euler⁷⁾ eine Reihe derartiger Untersuchungen ausgeführt worden. Für unser Beispiel liegen z. B. Potentialmessungen vor, welche zeigten, daß eine ammoniakalische Lösung von Cadmiumsalz das Metall vor allem als Tetrammin-Komplex: $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ enthält⁷⁾. Die Potentialdifferenz von Cd-Metallelektroden in einer rein wässrigen Lösung von Cd-salz und einer solchen mit überschüssigem Ammoniak ($c = 1$) lieferte nach der Nernstschen Gleichung die Konzentration der freien Cd-Ionen in der ammoniakalischen Lösung und es wurde gezeigt, daß diese mit der 4. Potenz der NH_3 -Konzentration abnimmt⁷⁾. Man kann dies erklären, wenn man die Komplexbildung folgendermaßen formuliert:



so daß in die Massenwirkungsgleichung die Konzentration von NH_3 in der vierten Potenz eingeht. Die Messung lieferte dann weiter auch die Bildungskonstante des Komplexes, welche die Bedeutung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (1) hat zu $K = 10^{7.6}$.

Obschon derartige Gleichgewichtsmessungen den großen Vorteil haben, daß man die Komplexbildung des Metallkations unabhängig vom Anion studieren kann, war ihr Erfolg verhältnismäßig bescheiden. Es gibt nämlich recht wenig Metalle, bei denen das Potential sauber konzentrationsrichtig auf die Metall-Ionen anspricht, und man war damals über Elektrolytlösungen noch schlecht unterrichtet und berücksichtigte die Auswirkung der interionischen Kräfte und der Aktivitätskoeffizienten der Ionen nicht. Das erste hatte zur Folge, daß die Methode recht beschränkt anwendungsfähig war, und das zweite machte die Resultate unsicher, so daß man zu ihnen kein volles Vertrauen haben konnte.

3. Moderne Präzisionsmessungen

Heute ist die Situation ganz anders. Man weiß, daß beim Arbeiten in einem Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke das M. W. G. selbst bei Ionenreaktionen ganz genau erfüllt ist, auch wenn man Konzentrationen statt der Ionenaktivitäten einsetzt⁸⁾. Bei potentiometrischen Messungen muß man galvanische Ketten mit flüssig-flüssigen Phasengrenzen vermeiden und erhält dann eine sehr genaue Methode, die insbes. zur Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration gut ausgebaut worden ist⁹⁾. Schließlich erlaubt die Glaselektrode die Konzentration $[\text{H}^+]$ neben beliebigen Metallionen exakt zu ermitteln.

Damit ist es möglich, in der Gleichgewichtsmischung von Metallsalz und Ammoniak (oder andern Komplexbildnern A) die Konzentration des freien NH_3 ($= [\text{A}]$) zu bestimmen. Wir brauchen lediglich noch eine genau bekannte Konzentration von Ammoniumionen (allgem.: des Protodonators HA) in der Lösung

¹⁾ Werner: Lehrbuch der Stereochemie 1904, S. 338.

²⁾ S. auch die rein theoretischen Argumente, z. B. Pauling: „The Nature of the Chemical Bond“, New York 1944, p. 118.

³⁾ Z. B. Webster, J. Chem. Soc. [London] 1936, 129, 1635.

⁴⁾ W. Blitz, Z. anorg. Chem. 130, 93 [1923]; p. 118 C.

⁵⁾ Mac Gillivay u. Bijvoet Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. A 94, 231, 249 [1936].

⁶⁾ Bodländer, Z. physik. Chem. 39, 597 [1906]; Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3934 [1903].

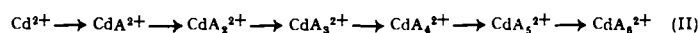
⁷⁾ Euler, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3400 [1903].

⁸⁾ Kortüm: „Elektrolytlösungen“, Leipzig 1941.

⁹⁾ Harned-Owen: „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions“ New York 1943.

unterzubringen, dann ist $[A]$ durch $[H^+]$ gegeben und umgekehrt, weil sich das Aciditätsgleichgewicht: $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ einstellt. Die Konzentration des komplex gebundenen NH_3 , d. h. die Differenz der total anwesenden und der gemessenen frei vorhandenen Menge: $[A]_t - [A]$, dividiert durch die Gesamtmenge Metall $[M]_t$, wollen wir den Komplexbildungsgrad nennen. Er hat die Bedeutung der durchschnittlich pro Metallkation gebundenen Anzahl Liganden A .

Man ist also nun in der Lage zu untersuchen, wie sich der Komplexbildungsgrad erhöht, wenn man zu einem Metallkation immer mehr Ammoniak oder andere Ligandpartikeln, wie Cyan-Ionen, Acetat-Ionen usw. hinzugibt¹⁰⁾. Bei nichtbasischen Liganden, wie Halogen-Ionen oder Rhodan-Ionen können Messungen von Redoxpotentialen¹¹⁾, Metallpotentialen¹²⁾ oder photometrische Studien¹³⁾ dazu dienen, den Komplexbildungsgrad zu bekommen. Solche Messungen zeigten überraschenderweise, daß sich die Komplexe fast stets stufenweise bilden. Bei Zugabe einer stöchiometrisch ungenügenden Menge des Liganden zum Zentralatom bildet sich keineswegs nur ein einziger bestimmter Komplex, während die überschüssig anwesenden Metallionen frei zurückbleiben, sondern es treten eine Serie von Zwischenkomplexen auf. Im Falle von Cadmium und Ammoniak werden nacheinander bis zu sechs Ligandmolekeln angelagert:



Das Gleichgewichtsgemisch enthält also das Metall in Form von sieben verschiedenen Teilchen, nämlich dem Aquokomplex Cd^{2+} und sämtlichen möglichen Substitutionsprodukten, in denen H_2O durch NH_3 ersetzt ist bis zum Hexammin-cadmium-Ion: $Cd(NH_3)_6^{2+}$.

Zitat	System	Ionale Stärke Temp.	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
10)	$Cd^{2+} + 6 NH_3$	2 30°	2,65	2,10	1,44	0,93	-0,32	-1,66
10)	$Hg^{2+} + 4 NH_3$	2 22°	8,8	8,7	1	0,78		
10)	$Zn^{2+} + 4 NH_3$	2 30°	2,37	2,44	2,50	2,15		
10)	$Ni^{2+} + 6 NH_3$	2 30°	2,80	2,24	1,73	1,19	0,75	0,03
14)	$Cd^{2+} + 4 CN$	3 25°	5,54	5,04	4,65	3,59		
12)	$Cd^{2+} + 4 J$	3 25°	2,08	0,62	2,30	1,49		
15)	$Hg^{2+} + 4 Cl^-$	0,5 25°	6,74	6,48	0,85	1,0		

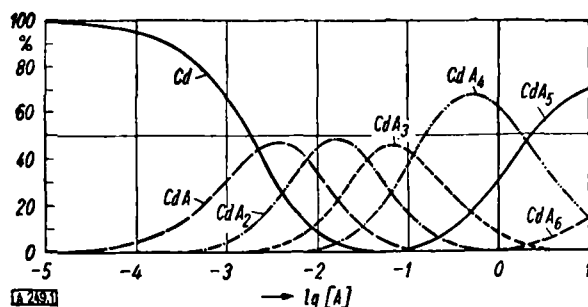
Tabelle 1
Bildungskonstanten einiger Komplexe

Aus einer exakt aufgenommenen Komplexbildungskurve (Komplexbildungsgrad als Funktion der Ligandkonzentration) gelingt es, sämtliche sechs Gleichgewichtskonstanten der Stufenreaktion (II) zu berechnen. Diese sind definiert durch:

$$K_n = \frac{[MA_n]}{[MA_{n-1}][A]}$$

und sind ein Maß für die freie Energie der Anlagerung des n . Substituenten an die Partikel MA_{n-1} , also die freie Energie der Reaktion: $MA_{n-1} + A \rightleftharpoons MA_n$ (M = Metallkation).

Zahlenwerte für derartige Bildungskonstanten sind für wenige ausgewählte Beispiele in Tabelle 1 zusammengestellt. Diese



¹⁰⁾ J. Bjerrum: „Metal Ammine Formation in Aqueous Solution“, Thesis Kopenhagen 1941.

¹¹⁾ Z. B. Dodgen, Rollefson, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2600 [1949].

¹²⁾ Z. B. Leden, Z. physik. Chem. (A) 188, 160 [1941].

¹³⁾ Z. B. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta 32, 841 [1949].

Konstanten informieren uns genau darüber, was sich in einer Lösung des Metallkations abspielt, wenn wir den Liganden in immer größerer Menge zugeben. Am Beispiel zwischen Cadmium und Ammoniak wird dieses durch Bild 1 illustriert. Die Komplexbildung beginnt danach bei einer Ammoniak-Konzentration von etwa 10^{-4} einzusetzen, wobei zunächst das Monoammoniakat entsteht. Bei steigender Konzentration des Liganden bilden sich allmählich auch das Di-, Tri- und Tetrammoniakat, während die ersten Zwischenstufen langsam wieder verschwinden. Damit ist die Komplexbildung aber keineswegs beendet, da noch ein 5. und 6. NH_3 angelagert wird. In einer Lösung, in welcher die Ammoniak-Konzentration 1 ist, liegt das Cadmium zu 0,000005% als Aquoion, zu 0,002% als Mono-, zu 0,26% als Di-, zu 7,28% als Tri-, zu 62,2% als Tetra-, zu 29,8% als Penta- und zu 0,65% als Hexa-ammoniakat vor. Daraus berechnet sich der durchschnittliche Komplexbildungsgrad zu 4,24, und es ist deshalb nicht verwunderlich, daß durch die älteren Messungen die Zahl 4 als Koordinationszahl gefunden worden ist. Man beachte auch, daß das Produkt der ersten vier Komplexbildungskonstanten: $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 10^{7,8}$ nahezu übereinstimmt mit der Zahl, die von Euler schon 1902 für die Bruttobildungskonstante des Tetrammin-Komplexes angegeben worden ist.

4. Die Stabilität der Zwischenkomplexe

Das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Bildungskonstanten, also K_1/K_2 , K_2/K_3 usw. ist ein Maß für die Stabilität der Zwischenstufen MA , MA_2 usw. Diese erlauben interessante Aussagen über die Kräfte zwischen Zentralatom und Ligand. Nehmen wir an, die sechs Haftstellen, an welche das Cd^{2+} die Liganden bindet, seien alle gleichartig und ferner, daß die in den Zwischenkomplexen vorhandenen Ammoniak-Molekeln die noch unbesetzten (genauer: mit H_2O besetzten) Haftstellen in keiner Weise beeinflussen. In einem solchen Falle müßte die Komplexbildung statistisch verlaufen, denn K_1 wäre nur deshalb größer als K_2 , weil die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme des ersten Liganden etwas größer ist als diejenige für die Aufnahme des zweiten usw. Man kann leicht zeigen, daß dann das Verhältnis der aufeinanderfolgenden Konstanten etwa zwei betragen müßte. Das experimentelle Zahlenmaterial zeigt, daß dem in der Tat annähernd so ist für K_1/K_2 ($= 3,5$), K_2/K_3 ($= 4,5$) und K_3/K_4 ($= 3,2$). Hingegen ist K_4/K_5 ($= 18$) plötzlich wesentlich größer, was bedeutet, daß sich die beiden letzten Koordinationsstellen von den ersten vier in ihrer Art unterscheiden. Man könnte sich etwa vorstellen, daß zuerst ein tetraedrisches Tetrammin-cadmiumion, wie es im kristallisierten Tetrammoniakat angetroffen worden ist¹⁴⁾, entsteht, und daß sich dann nachträglich das Tetraeder zum Oktaeder umbaut.

Auch bei vielen andern Metallkationen trifft man Koordinationsstellen verschiedener Art an. Beim Ion Hg^{2+} ist es so, daß zunächst zwei Ammoniak-Molekeln schon bei einer Ammoniak-Konzentration von 10^{-9} aufgenommen werden. Dieses Diammoniakat hat einen sehr großen Existenzbereich, denn erst wenn die Ligandkonzentration in der Lösung 10^{-1} erreicht, erfolgt erneut die Anlagerung von nochmals zwei NH_3 -Molekeln. Der Unterschied in der freien Energie zwischen der Anlagerung des ersten Paares und des zweiten Paares ist also außerordentlich groß¹⁵⁾.

Wieder anders ist es beim dritten Element der Triade Zn, Cd, Hg. Das Zink-Ion lagert bei einer Ammoniak-Konzentration von 10^{-3} vier Molekeln rasch hintereinander an, so daß die Zwischenstufen kaum auftreten. Die ersten in den Komplex eintretenden Liganden fördern also hier die Aufnahme der weiteren. Dieser Komplex zeigt ein typisches Bestreben zur Symmetrie, so wie wir es ja von der klassischen Komplexchemie her als verständlich finden. Das Zn^{2+} will also entweder als reiner Aquokomplex oder als reiner Amminokomplex auftreten und die Zwischenstufen sind weniger stabil, als sie es statistisch sein sollten. Daß auch beim Zink das Tetraeder aber in ein Oktaeder ausgebaut werden kann, beweist die Existenz des Hexa-ammoniakates⁴⁾, welches hingegen nicht wasserbeständig ist und deshalb mit Gleichgewichtsmessungen der beschriebenen Art nicht nachgewiesen werden kann.

Bei der Anlagerung von Anionen muß natürlich ein elektrostatischer Effekt vorhanden sein, da jeder neue Ligand gegen die Ladung des bereits im Komplex sitzenden anzulaufen hat. Die Messungen zeigten, daß die Konstantenverhältnisse K_n/K_{n+1} aber hier keineswegs besonders groß sind. Bei der Bildung des Cyano-cadmates ist es ähnlich wie beim entsprechenden Amminkomplex¹⁴⁾, was man nur durch eine starke Tendenz zur Symmetrie erklären kann. Auch bei den Halogenokomplexen des Quecksilbers ist es wie beim Ammin-Komplex dieses Metalls, indem die Liganden in zwei Gruppen aufgenommen werden¹⁵⁾. Der Tetrakomplex hat offenbar keine tetraedrische Struktur, sondern hält zwei Liganden in kürzerem und zwei in größerem Abstand gebunden¹⁷⁾. Ganz unerwartet sind die Verhältnisse beim Jodo-cadmiat, indem K_1/K_2 sehr groß und K_2/K_3 sehr klein ist, was bedeutet, daß die Partikel CdJ_2 ein sehr kleines Existenzgebiet hat¹³⁾. Das Cadmium-Ion nimmt also zunächst ein erstes und bei höherer Ligandkonzentration ein zweites Jod-Ion auf, dem aber fast gleichzeitig ein drittes folgt.

5. Die Basizität der Liganden und ihre Komplexbildungstendenz

Das Silber-Ion bindet nur zwei Ammoniak-Molekeln in nahezu einem einzigen Schritt¹⁰⁾. Das Gleichgewicht ist deshalb besonders einfach aufzuklären, weil nur eine kleine Zahl von Partikeln daran teilnimmt, und das Silber-System eignet sich aus diesem Grunde zur Untersuchung verschiedener organischer Amine an Stelle von Ammoniak¹⁸⁾. Man hat dabei gefunden, daß eine enge Beziehung besteht zwischen der Tendenz der Aminbase, ein Proton aufzunehmen, wobei das entsprechende Ammonium-Ion entsteht, und ihrer Tendenz, sich an ein Silber-Ion anzulagern und den Komplex zu bilden. Die erste dieser Tendenzen messen wir am besten mit dem Logarithmus der Bildungskonstanten K_{HA} des Ammonium-Ions ($K_{HA} = [HA]/[H^+][A]$) und die zweite mit dem Log. des geometrischen Mittels K_{AgA} der beiden aufeinanderfolgenden Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 ($K_{AgA} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$). Für eine kleine Auswahl verschiedener Amine sind diese Größen in Tabelle 2 zusammengestellt. Man erkennt, daß die freie Energie der Komplexbildung stets etwa $1/3$ der freien Bildungsenergie des Ammonium-Ions beträgt. Schwach basische Amine sind also auch schlechte Komplexbildner und stark basische haben nicht nur eine große Affinität zum Wasserstoff-Ion, sondern auch zum Silber-Ion.

Amin	log K_{HA}	log K_{AgA}
Anilin	4,54	1,59
Pyridin	5,45	2,11
2:4-Lutidin . .	6,99	2,54
Athanolamin . .	9,74	3,34
Ammoniak . . .	9,30	3,61
Methylamin . .	10,72	3,34
Äthylamin . . .	10,81	3,65

Tabelle 2

Diese Befunde weisen darauf hin, daß die beiden Vorgänge der Anlagerung der Amin-Molekel an das Wasserstoff-Ion einerseits und an das Silber-Ion andererseits wesensgleich sind. Enge Beziehungen sind auch zwischen der Basizität eines Amins und seiner Anlagerungstendenz an Trialkylbor gefunden worden¹⁹⁾. Offenbar sind alle Komplexbildungsreaktionen mit den üblicherweise als Neutralisationen zwischen Säure und Base bezeichneten Vorgängen wesensgleich²⁰⁾. Das gilt sogar für die Bildung der Komplexe der unedlen Erdalkalimetalle, denn auch hier ist eine Linearität zwischen der Basizität eines Aminstickstoffs und der freien Energie der Komplexbildung experimentell festgestellt worden²¹⁾. Diese Beziehungen lassen nun auch die altbekannte Tatsache verständlich werden, wonach dieselben Partikeln, welche sich besonders gerne als Liganden bei der Metallkomplexbildung betätigen oft auch starke Protonendonatoren sind, wie z. B. NH_3 , CN^- , OH^- , F^- , Acetat usw. Wenn sich das Wasserstoff-Ion an die genannten Anionen anlagert, so entstehen die Brönsted-Säuren HCN , HOH , HF , CH_3COOH , die uns in diesem Lichte genau wie das Ammonium-Ion als Protokomplexe erscheinen²⁰⁾.

¹⁴⁾ Leden, Svensk Kemiklidskrift 56, 31 [1944].

¹⁵⁾ Sillen, Acta Chem. Scand. 3, 539 [1949].

¹⁶⁾ Pilzer, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. A 92, 131 [1935].

¹⁷⁾ Kristallstruktur von $\{K_2HgCl_4 \cdot H_2O\}$: Mac Gillavry, Hilde, ebenda A 400, 212 [1938].

¹⁸⁾ Brühlman, Verhock, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1401 [1948]; J. Bjerrum, Sjötte nordiska Kemistmötet (Lund) 112 [1947].

¹⁹⁾ Brown, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2793 [1948] u. frühere Arbeiten.

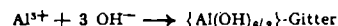
²⁰⁾ Schwarzenbach, Chimia 3, 1 [1949].

²¹⁾ Schwarzenbach u. Ackermann, Helv. Chim. Acta 32, 1183 [1949].

Komplexbildungstendenz und Basizität laufen aber nur innerhalb eng zusammengehöriger Gruppen von Liganden einander parallel, wie etwa bei der Gruppe, bei der die Komplexbildung in der Anlagerung der Atome N, O und F aus der ersten kleinen Periode besteht. Für Liganden aus den anderen Perioden beobachten wir bei den verschiedenen Metallkationen und dem Wasserstoff-Ion ein stark individuelles Verhalten. Viele Schwermetallionen bilden z. B. stabile Chloro-, Bromo- und Jodo-Komplexe, während das Wasserstoff-Ion einzig für das Fluor-Ion unter den Halogenen eine wesentliche Affinität aufweist.

Eine Besonderheit des Protons ist die Betätigung der Koordinationszahl 1 (wenn wir von den Wasserstoff-Brücken absehen), während die Metallionen Koordinationszahlen von mindestens 2, meistens aber von 4 oder 6 haben. Bei der Metallkomplexbildung sind also die stöchiometrischen Verhältnisse komplizierter, und da mehrere Liganden in der Regel stufenweise eintreten, erscheint der Vorgang auseinandergezogen und entbehrt meistens des eindeutigen Endpunktes, der uns den Eindruck des „Neutralisiertwerdens“ vermittelt²⁰⁾. Aus diesem Grunde eignen sich Metallkomplex-Reaktionen mit einfachen Liganden im allgem. auch nicht für Titrationen wie die Reaktion des Wasserstoff-Ions mit verschiedenen Basen.

Nun ist es weiter oft so, daß nicht nur das Metallion mehrere Liganden anlagern kann, sondern auch der Ligand mehr als einem Metall als Koordinationspartner zu dienen vermag. In solchen Fällen kommt es zur Bildung mehrkerniger Komplexe und schließlich zu weitgehender Vernetzung der Teilchen, so daß Niederschläge entstehen.



Alle sehr schwerlöslichen Fällungen, wie Hydroxyde, Oxyde, Carbonate, Sulfide sind als derartige vielkernige Komplexe aufzufassen. Die Beziehungen zwischen Basizität und Komplexbildungstendenz der Anionen läßt es dann weiter verständlich erscheinen, daß die meisten schwerlöslichen Niederschläge Salze schwacher Säuren sind.

6. Chelatkomplexe

Bei den Chelatkomplexen dienen größere, meist organische Molekeln, welche zwei oder mehrere zur Koordination befähigte Atome tragen, dem Metall als Koordinationspartner^{21a)}. Das Metallatom wird dabei Glied des sog. Chelatringes. Innere Komplexe sind eine spezielle Art von Chelatkomplexen, bei denen die Ladung des Zentralkations durch diejenige der Liganden gerade kompensiert wird.

Man kann die Ionengleichgewichte bei der Bildung von Chelatkomplexen prinzipiell in derselben Art und Weise aufklären wie bei den gewöhnlichen Komplexen. Tabelle 3 zeigt einige Ergebnisse solcher Messungen beim Kupfer(II)-ion.

Zitat	Komplexbildner	Bildungskonstanten				ionale Stärke Temp.
		log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	
¹⁰⁾	NH_3	4,31	3,67	3,04	4,30	$\mu = 2$; 18°
²²⁾	$NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (=en)	10,72	9,31			$\mu = 1$; 25°
	$NH-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$ (=den)	16,0	5,0			
	$NH_2-CH_2-CH(CH_2-NH_2)-CH_2-NH_2$ (=ptn)	11,1	9,0			
	$NH_2-CH_2-CH(CH_2-NH_2)-CH_2-NH_2$ (=Hptn)	8,8	7,3			
²³⁾	$N(CH_2-CH_2-NH_2)_3$ (=tren)	18,8				$\mu = 0,1$ 20°
	$CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ (=trien)	20,5				
	$CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$					

Tabelle 3

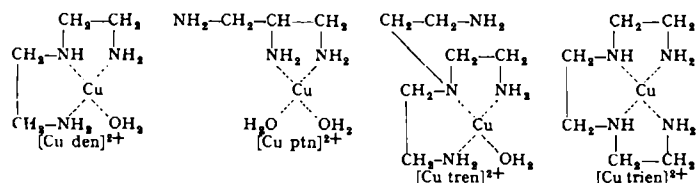
Während das Cu^{2+} 4 Ammoniak-Molekeln anlagert, benötigt es nur noch zwei Molekeln der Base Äthylendiamin, wobei die Komplexe $Cu(en)^{2+}$ und $Cu(en)_2^{2+}$ nebeneinander im Gleichgewicht auftreten. Die Bildungskonstanten dieser beiden Komplexe sind mit K_1 und K_2 in der Tabelle 3 angegeben. Ihr Logarithmus ist proportional der freien Energie für die Anlagerung einer ersten und einer zweiten Molekel „en“. Sie ist wesentlich größer als die Anlagerungsenergie von zwei NH_3 -Molekeln ($\log K_1 + \log K_2$), was der bekannten hohen Stabilität der Chelatkomplexe entspricht.

^{21a)} Der Begriff Chelatkomplexe stammt von Morgan und Drew, J. Chem. Soc. [London] 1910, 1456.

²²⁾ Bjerrum u. Anderson, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. 12, Nr. 7.

Die Bildung von $\text{Cu}(\text{den})^{2+}$ ergibt etwa $3/2$ der Energie für die Anlagerung von „en“, was genau den drei Amino-Gruppen der Molekel „den“ entspricht. Im $\text{Cu}(\text{den})^{2+}$ sind also offenbar alle drei NH_2 -Gruppen von „den“ koordiniert. Deshalb wird bei der Anlagerung eines zweiten „den“ zum Komplex $\text{Cu}(\text{den})_2^{2+}$ nur noch ein recht kleiner Energiebetrag frei, entsprechend der Koordination einer einzigen Amino-Gruppe, da ja nur noch eine einzige freie Koordinationsstelle am Metall vorhanden ist.

Interessant ist ein Vergleich von „den“ mit „ptn“, denn die letztere Molekel wird kaum fester gebunden als „en“, dafür wird aber noch ein zweites „ptn“ mit einer nur um wenig kleineren Energie angelagert. Man versteht diese Tatsache leicht durch die Geometrie des Koordinationspolyeders, denn die Ecken eines Quadrates können sehr wohl durch die drei Amino-Gruppen des langgestreckten „den“, aber sicher nicht ohne sterische Hinderung durch die NH_2 -Gruppen von „ptn“ besetzt werden:



Daß in den Komplexionen $\text{Cu}(\text{ptn})^{2+}$ und $\text{Cu}(\text{ptn})_2^{2+}$ noch frei abstehende Amino-Gruppen vorhanden sind, geht auch daraus hervor, daß diese in saurer Lösung noch Wasserstoff-Ionen anlagern können und die Partikeln $\text{Cu}(\text{Hptn})^{2+}$ und $\text{Cu}(\text{Hptn})_2^{2+}$ am Gleichgewicht teilnehmen. Die in Tabelle 3 in der Horizontalreihe von Hptn aufgeführten Zahlen sind proportional der freien Energie der Anlagerung eines ersten und eines zweiten derartigen Kations an das Cu^{2+} . Diese Beträge sind nicht sehr viel kleiner als die entsprechenden bei der Anlagerung von „en“. Offenbar ist der kleinere Wert bei Hptn vor allem auf die positive Ladung dieses Liganden zurückzuführen.

Von den beiden Tetraminen „tren“ und „trien“ wird nur noch eine einzige Molekel angelagert. Die Bildungskonstante von $\text{Cu}(\text{trien})^{2+}$ ist aber wesentlich größer als diejenige von $\text{Cu}(\text{tren})^{2+}$, was erneut auf die quadratische Form der Koordinationssphäre des Kupfers hinweist. Beim „tren“ müssen nämlich Spannungen auftreten, wenn wir die vier basischen Stickstoffatome in die Ecken eines Quadrates setzen wollen, während das kettenförmige „trien“ sehr gut um das Metallatom gelegt werden kann, wie es die Formeln zeigen. Die experimentellen Zahlen

der Tabelle 3 beweisen somit die quadratische Anordnung der vier Liganden um das $\text{Cu}(\text{II})$ -ion.

Die Bildungskonstanten der Komplexe der Polyamine hat auch bei den Metallkationen Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} und Ag^+ interessante Aufschlüsse über die Form des Koordinationspolyeders erlaubt²³). Es hat sich dabei ergeben, daß z. B. Ni^{2+} vom Polyamin sicher nicht quadratisch umlagert wird, was auch mit der blauen Farbe der Komplexe übereinstimmt, da quadratische dsp^2 -Komplexe des Nickels gelb sind.

Zahlreiche Messungen sind dann mit den Salzen von Amino-polycarbonsäuren ausgeführt worden. Deren Anionen enthalten mehrere Carboxylat-Gruppen und basische N-Atome, die gleichzeitig dem Metall zur Koordination angeboten werden. Es hat sich gezeigt, daß diese Substanzen mit fast allen Metallen, sogar mit Li^+ und Na^+ Komplexe zu liefern vermögen²⁴). Eine gewisse Tendenz zur Koordination von Carboxylat-Gruppen ist offenbar bei fast allen Metallkationen vorhanden (und ist die Ursache der Schwerlöslichkeit der meisten Oxalate). Wenn man deshalb mehrere Carboxylat-Gruppen und basische Stickstoffatome in räumlich günstiger Art und Weise zu einer Partikel zusammenkettet, so müssen sehr generelle Komplexbildner entstehen. Das Anion der Äthylendiamin-tetraessigsäure (Trilon B) bildet z. B. mit Ca^{2+} einen Komplex von der Stabilitätskonstante $10^{10,6}$ und das Anion der Diaminocyclohexan-tetraessigsäure einen solchen von sogar $10^{13,5}$. Ausgezeichnete Komplexbildner sind auch die Aminophosphonsäuren²⁵). Mit Hilfe dieser Komplexe, wie diese Substanzen genannt worden sind, lassen sich zahlreiche Metallkationen so einfach und so scharf titrieren wie Wasserstoff-Ionen mit Hydroxyl-Ionen²⁶). Metallionen lassen sich weiter abpuffern, so wie man Wasserstoff-Ionen auf eine bestimmte Konzentration abpuffert, was für das Studium der biologischen Aktivität von Metallionen ganz neue Möglichkeiten eröffnet. Ferner gibt es organische Farbstoffe, welche Metallkationen in ähnlicher Weise binden, wie es die Komplexe tun, wobei die Farbe wechselt, so daß diese Stoffe als Metallindikatoren verwendet werden können, weil sie in gleicher Weise auf Metallionen ansprechen wie die üblichen Säure-Base-Indikatoren auf Wasserstoff-Ionen²⁶).

Eingeg. am 14. Februar 1950.

[A 249]

²³) Schwarzenbach u. Prue, erscheint demnächst in *Helv. Chim. Acta*.

²⁴) Schwarzenbach u. Mitarb., Komplexe 1–XVIII, *Helv. Chim. Acta* 28, 828, 1133; 29, 364, 812; 30, 1303, 1798; 31, 331, 456, 459, 1029; 32, 1544 [1945–1949].

²⁵) Schwarzenbach u. Mitarb., *Helv. Chim. Acta* 29, 811 [1946]; 31, 331, 459 [1948]; *Chimia* 2, 1 [1948].

²⁶) Schwarzenbach u. Mitarb., ebenda 31, 678 [1948]; 32, 1046, 1314, 1484 [1949].

Über die Nitrosopentammin-eisen(II)-salze

Von Prof. Dr. E. WEITZ und Dr. HERBERT MÜLLER¹⁾

Aus den chem. Instituten der Universität Halle und der Universität (jetzt Justus Liebig-Hochschule) Gießen

Bei der Einwirkung von NH_3 auf Hexammin-Fe(II)-salz-Lösungen entstehen Nitrosopentamminsalze; deren Ähnlichkeit mit den Nitrosopentammin-Co(II)-salzen wird diskutiert.

Durch Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Kobalt(II)-salz-Lösungen haben J. Sand und Genssler²⁾ schwarze kristallisierte Verbindungen von der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{X}_2$ erhalten, die durch Säuren leicht unter Rückbildung von Co-Salz und Entwicklung von NO zersetzt werden und als Nitrosopentammin-kobalt(II)-salze aufzufassen sind. Diese schwarzen Salze wandeln sich, je nach dem Säurerest X mehr oder weniger leicht, in isomere (bzw. dimere) rote, viel beständigere Verbindungen um, die durch starke Säuren in N_2O und Acidopentammin-Co(III)-salze verwandelt werden und nach Sand und Genssler als Hyponitrito-dekammin-dikobalt(III)-salze $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{O}_2\text{N}_2)]\text{X}_4$ zu formulieren sind. Die Erscheinung, daß demnach NO einmal als „Neutralteil“ Stickoxyd, einmal als halbes Hyponitrit-anion fungiert, ist von A. Werner als Valenz-isomerie bezeichnet worden.

¹⁾ Dissertat. Halle 1926.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 329, 194 [1903].

A. Werner und P. Karrer³⁾ haben den beiden Salzreihen später auch eine eingehende Untersuchung gewidmet, jedoch ist es ihnen ebensowenig wie Sand und Genssler gelungen, einen Hyponitrit-Rest in den roten Salzen nachzuweisen, noch auch, diese Salze, etwa aus Chloropentammin-Co(III)-salzen und $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{N}_2$, aufzubauen. Auch unsere Versuche, durch möglichst schonende Aufspaltung der roten Salze, etwa mit Na_2S , mit Pyridin oder mit Äthylendiamin, ein Hyponitrit zu fassen, sind fehlgeschlagen; die Beobachtung, daß mit KCN unter starker N_2O -Entwicklung $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ entsteht, beweist nichts, da, wie wir weiter fanden, auch $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$ mit NO sofort unter Bildung von $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ und N_2O reagiert.

Da Eisen(II)-salz-Lösungen sowohl mit Ammoniak⁴⁾, wie mit NO Komplexverbindungen geben, und andererseits Eisen(II)-hydroxyd imstande ist, NO zu Hyponitrit zu reduzieren, war es

³⁾ *Helv. Chim. Acta* 1, 54 [1918].

⁴⁾ E. Weitz u. H. Müller, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58, 363 [1925].