

ersten Ansätzen allerdings erheblich nach, ohne daß aber die Ausbeuten darunter leiden, im Gegenteil, die anfänglich stets zu beobachtende Bildung von Cyclohexyl-hydroxylamin verschwindet bei wiederholter Verwendung gebrauchter Kontakte vollständig.

Nr.	Katalysator	Temp.	Druck atü	Ver- suchs- dauer h	Reaktionsprodukte: Oxim (% d. Th.)	Sonstige
66	Ag-Zn-Cr-O <sup>13)</sup> aktiviert	105°	150	9	70	
94	Ag-Zn-Cr-O aktiviert u. mit Ba stabilisiert, der regenerierte Katalysator wurde wieder verwendet			4 $\frac{1}{2}$	56	Cyclohexyl- hydroxylamin
95		100°	150	6 $\frac{1}{2}$	70	
97				9 $\frac{1}{2}$	69	
99				13	65	
101				15	66	
89	Ag-Zn-Cr-O aktiviert u. mit Ca stabilisiert	100°	150	1 $\frac{1}{2}$	52	Cyclohexyl- hydroxylamin
91	der regenerierte Katalysator wurde wieder verwendet			3	66	
92				6	66	
93				11	67	
98				7	65	
100				12	60	

Tabelle 4. Hydrierung von Nitrocyclohexan mit Silber-Zink-Chromoxyd-Katalysatoren<sup>10)</sup>

Ein brauchbarer Katalysator läßt sich wie folgt herstellen: 3,4 g Silbernitrat, 4,7 g Calciumnitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ) und 47 g Zinknitrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ) werden in 200 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser heiß gelöst, nötigenfalls filtriert und durch Eingießen einer Lösung von 25,2 g Ammoniumbichromat in 150 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser, der 30 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak zugefügt wurden, in dünnem Strahl unter Umrühren heiß gefällt. Man saugt sofort ab, wäscht mit destilliertem Wasser und bringt nutschentrocknen in den Muffelofen und erhitzt 1 $\frac{1}{2}$  Stunden auf 350–400°. Nach dem Erkalten wird im Mörser mit 200 cm<sup>3</sup> 2 n Essigsäure fein verrieben, nach 10 min abgesaugt und nochmals in gleicher Weise behandelt. Zum Schluß wird mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen und bei 100° getrocknet, wobei man etwa 20 g eines dunkelsohkoladenbraunen Pulvers erhält.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Hydrierung wurde an einigen Katalysatoren studiert (Tabelle 5), in allen Fällen wurden die in Methanol erreichbaren Ausbeuten von keinem anderen Lösungsmittel übertroffen, so daß prinzipiell alle übrigen neu dargestellten Kontakte in diesem Lösungsmittel untersucht worden sind. Nicht mit Wasser mischbare

Lösungsmittel ergaben stets schlechte Ausbeuten, da bei dem angewandten diskontinuierlichen Verfahren das gebildete Reaktionswasser offenbar durch Verschmierung des Katalysators störte.

Als Reaktionstemperatur ist stets die zur Beendigung der Hydrierung notwendige angegeben, der Eintritt der Reaktion erfolgte meist 10–20° tiefer. Der oben beschriebene Katalysator arbeitet gut bei 90–110°. Die oft angegebenen hohen Drucke sind nicht wesentlich, sondern wurden nur bequemlichkeitshalber angewandt, um die zur Hydrierung notwendige Wasserstoffmenge mit einer Füllung im Autoklaven unterzubringen. Die beschriebenen Kontakte arbeiten mit den gleichen Ergebnissen bereits bei 40–50 Atü.

Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	Temp.	Druck atü	Dauer h	Ausb. an Oxim % d. Th.
22	Cu-Cr-O nach Adkins	Methanol	160°	100	7	5
25	"	Äther	160°	100	2 $\frac{1}{2}$	0
26	"	Cyclohexan	160°	100	2	1,5
44	Ag-Zn-Cr-O	Methanol	95°	50	18	64
61		Äthanol	140°	50	18	39
60		Isopropanol	140°	50	18	52
59		Äther	140°	50	14	55
58		Tetrahydrofuran	140°	50	14	12
66	Ag-Zn-Cr-O aktiviert	Methanol	105°	150	9	70
70	"	Äther	100°	150	16	64

Tabelle 5. Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrierung von Nitrocyclohexan zu Cyclohexanonoxim

Abschließend muß erwähnt werden, daß die hier beschriebenen Kontakte selektiv wirksam sind. Während mit dem Ag-Zn-Cr-O-Kontakt die Hydrierung von Nitrocyclopentan zu Cyclopentanon-oxim mit etwa den gleichen Ausbeuten glatt gelingt, versagt der Katalysator bereits bei Nitrobenzol, wo neben unangegriffenem Ausgangsmaterial nur Anilin erhalten wurde. Es ist aber bekannt, daß es mit geeigneten Katalysatoren anderer Art durchaus möglich ist, Nitrobenzol partiell zu reduzieren, z. B. zu Phenylhydroxylamin. Die hier beschriebenen Silber-Zink-Chromoxyd-Katalysatoren scheinen demnach spezifisch auf Reduktion aliphatischer Nitro-Gruppen zu Oximino-Gruppen eingestellt zu sein.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist von den Deutschen Hydrierwerken A.G. zum Gegenstand einer Reihe von Patentanmeldungen gemacht worden.

Eingeg. am 16. Februar 1939 [A 279]

## Komplexchemische Reaktionen in Wasser und in flüssigem Ammoniak II

### II. Komplexchemische Reaktionen in flüssigem Ammoniak

Von Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn. Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Nachdem im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die komplexchemischen Reaktionen in wässriger Lösung behandelt wurden, wird hier gezeigt, daß zwischen dem Aquo- und dem Ammono-System bereits weitgehende Parallelen erkennbar sind, obwohl die Untersuchungen in flüssigem NH<sub>3</sub> sich erst im Anfangsstadium befinden und die präparativen Forschungen noch nicht abgeschlossen sind.

- |                         |  |  |
|-------------------------|--|--|
| 1. Ammoniakat-Bildung   | 4. Ammonolyse nicht salzartiger (flüchtiger)<br>Halogenide | 6. Austausch von Aquomolekülen<br>gegen Ammoniak |
| 2. Ammonisierung        | 5. Bildung von Amidokomplexen (Amphoterie)                 | 7. Zusammenfassung                               |
| 3. Additive Salzbildung |  |  |

Im ersten Teil dieser Abhandlung\*) haben wir uns mit den in wässriger Lösung vorschließenden komplexchemischen Reaktionen befaßt. Wir wollen nun sehen, inwieweit die besprochenen Reaktionen des Aquosystems in flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium ihr Analogon finden.

Die Analogie zwischen Wasser und flüssigem Ammoniak besteht zunächst in deren Eigenschaften, als Dielektrikum zu wirken und Ionensolvate zu bilden, dem zur Folge eine dissoziierende Wirkung auf gelöste Elektrolyte ausgeübt wird, so daß in flüssigem Ammoniak ebenso wie in Wasser ausgesprochene Ionenreaktionen vollzogen werden können. Ferner besitzt flüssiges Ammoniak eine, wenn auch gegenüber dem Wasser

\*) Vgl. diese Ztschr. 62, 212 (1950).

außerordentlich viel geringere Eigendisssoziation:  $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+$  (Ionenprodukt:  $[\text{NH}_2^-] \cdot [\text{NH}_4^+] = 1,9 \cdot 10^{-33}$ ). Die NH<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen entsprechen im Aquosystem den OH<sup>-</sup>- und die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen den Hydroxonium-Ionen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Danach besitzen die in flüssigem Ammoniak löslichen Alkaliamide Basen- und die Ammoniumsalze Säurefunktion, so daß sich der Typ der Neutralisationsreaktionen als Umkehr der Eigendisssoziation des Ammoniaks, d. h. als Vereinigung von NH<sub>2</sub><sup>-</sup> mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ergibt. Hier werden nur diejenigen in flüssigem Ammoniak möglichen komplexchemischen Reaktionen betrachtet, bei denen die NH<sub>3</sub>-Moleküle allein (Anlagerungs-, Einlagerungs- oder Austauschreaktionen) oder ihre Dissoziationsprodukte NH<sub>2</sub><sup>-</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eine wesentliche Rolle spielen.

## 1. Ammoniakat-Bildung. Additionsammoniakate als Ammonosäuren

Die Hydratation hat im Ammonosystem ein vollkommenes Analogon. Es ist grundsätzlich möglich, daß bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen passender Zusammensetzung und Struktur (Molekulgitter oder Schichtengitter, keine ausgesprochene Salzstruktur; vgl. Teil I) zunächst eine Anlagerung von Ammoniak erfolgt. Die Anlagerungs-Ammoniakate, die den Anlagerungs-Hydraten vom Nichteletrolyttyp an die Seite zu stellen sind, haben in der Regel im krystallisierten Zustand ein Molekulgitter und nur selten ( $\text{Cl}_2\text{Cd}(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{NH}_3)_2$ ) keine ausgesprochene Inselstruktur, sondern eine Struktur, die durch das Vorhanednsein von Polyeder-Ketten ( $\text{Cl}_2\text{Cd}(\text{NH}_3)_2$ ) oder Raumnetzen ( $\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{NH}_3)_2$ ) gekennzeichnet ist. Die Koordinationszahl des Zentralions ist dabei gegenüber der aus dem Gitterverband herausgelösten Moleköl erhöht infolge gemeinsamer Ecken oder Kanten der Koordinationspolyeder. Bei der Reaktion mit flüssigem Ammoniak sind jedoch, von den Monamminen einiger Bor-Verbindungen ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}(\text{OR})_3$ ,  $\text{BR}_3$ ; R = Alkyl) abgesehen, mit Sicherheit noch keine Additions-Ammoniakate vom Nichteletrolyttyp erhalten worden, weil die Anlagerung unmittelbar von einer Einlagerung unter Abdängung von Anionen in die zweite Sphäre gefolgt ist<sup>1)</sup>.

Insbesondere ist es bisher in keinem Fall erwiesen, daß bei der Auflösung etwa einer salzartigen Verbindung oder eines für die additive Bindung von Ammoniak geeigneten Halogenids (Moleköl- oder Schichtengitterstruktur) in flüssigem Ammoniak zunächst unter Anlagerung von Ammoniak Moleköl in Lösung gehen, ohne daß Anionen infolge von  $\text{NH}_3$ -Einlagerung abdissoziieren, wie dies im Aquosystem für die analoge Bildung von Additions-Hydraten in verschiedenen Fällen bewiesen werden konnte ( $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$ ).

Schon bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak bei Atmosphärendruck auf Verbindungen, welche in Wasser gelöst als Additions-Hydrate vorliegen, werden in der Regel Einlagerungsverbindungen erhalten, ohne daß die Reaktion nach der Stufe der Anlagerung so langsam verläuft, daß die Anlagerungsverbindung gefaßt werden könnte. Es sei denn, daß man die Temperatur so hoch wählen würde, daß nur die Anlagerungsverbindung beständig ist. So addiert  $\text{PtCl}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  und Atmosphärendruck sehr schnell  $6\text{ NH}_3$  unter Bildung der Einlagerungsverbindung  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4]^{2-}$  und  $\text{PtCl}_2^{2-}$  sowie  $\text{PdCl}_2^{2-}$  geben unter den gleichen Bedingungen die Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{NH}_3$  bzw.  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{NH}_3$ . Dies bedeutet, daß die Aktivierungsenergie der Einlagerungsreaktion von der gleichen Größenordnung wie die der Anlagerungsreaktion ist. Nur wenn erstere sehr viel größer wäre, bestünde die Aussicht, die Anlagerungsverbindung als Primärprodukt zu fassen, auch wenn unter den gegebenen Bedingungen die Einlagerungsverbindung die thermodynamisch stabile ist. Im Gegensatz hierzu bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf  $\text{PtCl}_4$  zunächst nur die Anlagerungsverbindung und die Einlagerung erfolgt mit Größenordnungsmäßig viel geringerer Geschwindigkeit<sup>5</sup>. Tatsächlich werden die Anlagerungs-Ammine fast ausnahmslos entweder durch thermischen Abbau von Einlagerungs-Ammoniaken oder auf Umwegen erhalten. So gewinnt man  $\text{Cl}_3\text{AlNH}_3$  durch thermischen Abbau des Hexammins  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$  in der cis-Form durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und cis- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$  durch Reaktion von cis- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$  in Wasser mit Chlor, um einige Beispiele zu nennen. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, daß in besonderen Fällen bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen ( $-40^\circ\text{C}$ ) primär entstehende Additions-Ammine gefaßt werden können. Es ist z. B. nicht unmöglich, daß die Einwirkung von flüss.  $\text{NH}_3$  auf  $\text{PtCl}_2$  bei  $-40^\circ$  wenigstens teilweise zu dem Additionsammoniakat  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$  führt, da dieses sowohl in seiner eis- als auch trans-Form mit flüss.  $\text{NH}_3$  bei  $-40^\circ$  nicht reagiert<sup>6</sup>.

Wenn mit einigen wenigen Ausnahmen (s. oben) Anlagerungs-Ammoniakate auch noch nicht durch direkte Ein-

<sup>1)</sup> Vielleicht ist das aus dem grünen wasserfreien Titan(III)-sulfat  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak entstehende farblose Hexammoniakat  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3\cdot6\text{NH}_3$  als Triammintitan(1II)-sulfat aufzufassen, entsprechend der möglichen  $\left[\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{N})_3\text{O} & \text{O} \\ | & | \\ \text{O} & \text{Ti}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{Ti} & \text{O} \\ | & | \\ \text{O}_2\text{S} & \text{O} & \text{O} & \text{SO}_4 \end{array}\right]^{2-}$  mit 6-zähligem Titan und nichtionogenen gebundenen  $\text{SO}_4$ -Resten.

<sup>2)</sup> O. Schmitz-Dumont, P. Simons u. G. Broja, Z. anorg. Chem. 258, 309 [1949]. Es ist natürlich auch möglich, daß sämtliche  $\text{SO}_4$ -Reste als 1-zähliges Liganden fungieren und bei Erhaltung der Koordinationszahl 6 des Ti-Ions eine Raumnetzstruktur vorliegt.

<sup>3)</sup> W. Peters, Z. anorg. Chem. 77, 174 [1912].

<sup>4)</sup> F. Ephraim u. Seb. Millmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 539 [1917]; W. Peters, Z. anorg. Chem. 77, 167 [1912]; Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1883 [1908].

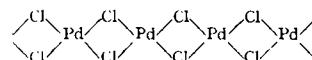
<sup>5)</sup> W. Peters, Z. anorg. Chem. 77, 166 [1912].

<sup>6)</sup> Durch Zufuhr von Lichtenergie (UV-Strahlung) wird die Einlagerung von  $\text{H}_2\text{O}$  stark beschleunigt; s. z. B. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. 38, 258 [1900]; H. T. S. Britton u. E. N. Dodd, J. chem. Soc. [London] 1933, 1429.

<sup>7)</sup> H. J. S. King, J. chem. Soc. [London] 1938, 1338.

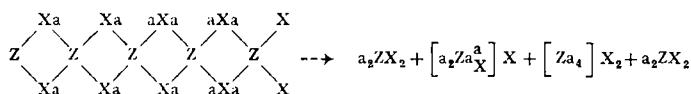
wirkung von  $\text{NH}_3$  auf geeignete Verbindungen dargestellt wurden, so kann doch angenommen werden, daß sie primär entstehen, sofern der reagierende Stoff die für die Bildung analoger Anlagerungshydrate notwendigen Bedingungen erfüllt: 1) Keine ausgesprochene Salzstruktur (lonengitter), sondern Moleköl- oder Schichtengitter. 2) Koordinativ ungesättigtes Zentralatom in der aus dem Gitterverband herausgelösten Moleköl. Für die Isolierung eines Additions-Ammoniakates ist es günstig, wenn die Anionen eine möglichst geringe Neigung, in die ionogene Bindung überzugehen, besitzen. Dies hängt sowohl von der Art des Acido-Restes als auch vom speziellen Zentralion und sicher auch von der Natur der sonst noch vorhandenen Liganden ab. Im allgemeinen werden nur Übergangselemente als Zentralatome in Betracht kommen, die infolge des nicht voll besetzten d-Elektronenniveaus zur Ausbildung von covalenten Bindungen besonders befähigt sind. Als Anion kommt außer  $\text{Cl}^-$  vor allem  $\text{SCN}^-$  in Betracht, das erfahrungsgemäß eine besonders geringe Neigung hat, etwa durch Aquatisierung als Ion in Lösung zu gehen und auch in flüssigem  $\text{NH}_3$  ein analoges Verhalten zeigen dürfte. Jedenfalls ist der Bindungszustand „Zentralion-Anion“ und vor allem die Bindungsfestigkeit (Ablösearbeit für das Anion) für die Aktivierungsenergie der Einlagerungsreaktion maßgebend, die gegenüber derjenigen der Anlagerungsreaktion beträchtlich größer sein muß, wenn die Isolierung des Anlagerungs-Ammoniakates gelingen soll.

Liegt eine anlagerungsfähige Verbindung mit typischem Moleköl vor ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  u. a.), so kann die Addition von  $\text{NH}_3$  bei gleichzeitiger entsprechender Umgruppierung der Liganden direkt an dem Zentralatom erfolgen. Besitzt dagegen der mit  $\text{NH}_3$  reagierende Stoff Kettenmoleköl, die den ganzen Krystall durchziehen, oder Schichtengitterstruktur, so müssen erst Bindungen zwischen dem Zentralatom und den Liganden aufgespaltet werden. Wenn z. B.  $\text{PdCl}_2$ , das im Krystall in Form von parallel gelagerten, plan gebauten Kettenmoleköl mit vierzähligem Pd vorliegt, gemäß der Formel

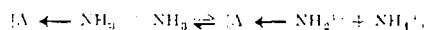


mit  $\text{NH}_3$  reagiert unter Bildung der Anlagerungsverbindung  $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]_2$ , so müssen pro Pd-Atom zwei Pd-Cl-Bindungen gesprengt werden, oder was dasselbe ist, 2  $\text{NH}_3$ -Moleköl müssen sich zwischen ein Pd-Atom als Koordinationszentrum und zwei nichtionogen gebundenen Cl-Atomen lagern, die allerdings – und dies ist der charakteristische Unterschied gegenüber der eigentlichen Einlagerung – nichtionogen mit dem benachbarten Pd-Atom verknüpft bleiben. Ähnlich verläuft auch der primäre Vorgang bei der Vereinigung eines im Schichtengitter krystallisierenden Metallhalogenids mit  $\text{NH}_3$ . Ein typisches Beispiel bietet die Bildung des Aluminiumchloridmonammins, das zwar bisher nur durch Abbau höherer Ammoniakate dargestellt wurde, aber grundsätzlich auch direkt durch Aufbau aus reinem Aluminiumchlorid bei entsprechend hohen Temperaturen bzw. niedrigen Drucken erhalten werden könnte. Aluminiumchlorid besitzt im Gegensatz zum Bromid und Jodid, die im Molekulgitter krystallisieren, ein stark polares Schichtengitter, bei dem der Typ der Ionenbindung zu einem hohen Prozentsatz beteiligt ist<sup>7)</sup>. Durch die Einwirkung von Ammoniak wird das Schichtengitter unter Herausbildung von stabilem  $\text{Cl}_3\text{AlNH}_3$ -Moleköl in ein typisches Molekulgitter umgewandelt. Es gelingt wohl, das als Primärprodukt zu betrachtende Monamminaluminumchlorid zu gewinnen, während die analoge Aquoverbindung in dem System  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  nicht existiert.

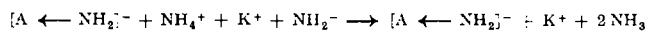
Bei der Bindungsaufspaltung in einem Schichtengitter oder in einem Gitter mit Kettenmoleköl ist zu berücksichtigen, daß infolge der hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentration des flüssigen Ammoniaks an der Oberfläche der Krystallite mehrere Bindungen zugleich aufgesprengt werden können, so daß u. U. neben dem Anlagerungs-Ammoniakat primär auch ein Einlagerungs-Ammoniakat entstehen kann etwa nach dem Schema ( $\text{a} = \text{NH}_3$ ):



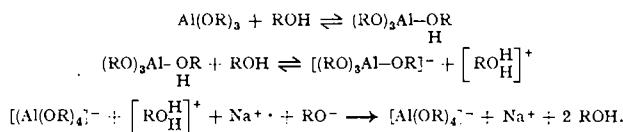
Ammonosäuren wirken und somit Säurefunktion besitzen entsprechend:



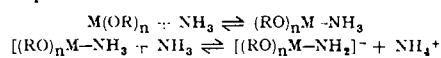
wenn  $[A \leftarrow NH_3]$  das Additions-Ammoniakat bedeutet. Eine derartige Funktion wurde in flüssigem Ammoniak bisher nicht nachgewiesen. Die wenigen in flüssigem Ammoniak beständigen Additions-Ammoniakate wie z. B.  $Cl_2Pt(NH_3)_2$  dürfen sich als Ammonosäuren verhalten und mit dem basenanalogen Kaliumamid unter Bildung von Amidoacidosalzen reagieren:



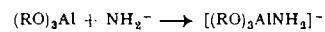
So ist wahrscheinlich, daß z. B. bei der Vereinigung von  $Cl_2Pt(NH_3)_2$  mit  $KNH_2$  in flüssigem Ammoniak eine solche Salzbildung, die primär zu  $[Cl_2Pt(NH_3)(NH_2)]K$  führen sollte, stattfindet. Um zu Additions-Ammoniakaten, die in flüssigem Ammoniak stabil und für einen Umsatz mit  $KNH_2$  geeignet sind, zu gelangen, muß man von Verbindungen ausgehen, bei denen die Anionen, welche dem Zentralatom wirkenden Kation koordiniert sind, eine möglichst geringe Neigung besitzen, in den ionogenen Zustand überzugehen:  $SCN^-$  und  $O_2N^-$ . Die Prüfung passender Rhodano- und Nitro-Ammin-Verbindungen auf ihr Verhalten als Ammonosäuren in flüssigem Ammoniak steht noch aus. Auch die Alkoxo-Gruppe (z. B.  $OC_2H_5$ ) hat als Rest der äußerst schwach sauren Alkohole keine Neigung, von der nichtionogenen in die ionogene Bindung überzugehen. Die verschiedensten Metallalkoxo-Verbindungen (Metallalkoholate) bilden, wie H. Meerwein<sup>8</sup> erstmalig zeigte, in entsprechenden Alkoholen gelöst, Solvosäuren, die mit dem basenanalogen Alkalialkoholat unter Bildung von komplexen Alkoxosalzen titriert werden können. Wenn sich auch die freien Alkoxosäuren nicht isolieren lassen, so darf man doch annehmen, daß sie in der alkoholischen Lösung vorhanden sind. Danach kann man die Salzbildung z. B. für den Umsatz von Aluminiumalkoholat mit Natriumalkoholat wie folgt formulieren:



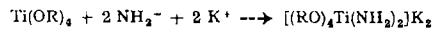
Unter der Voraussetzung, daß die Metallalkoholate in flüssigem Ammoniak keine Ammonolyse erleiden, konnte vermutet werden, daß sie sich auch in diesem Medium als Ansolvosäuren verhalten entsprechend:



Tatsächlich erweisen sich die bisher untersuchten Alkoholate des Aluminiums und Titans (IV) als vollkommen resistent gegenüber flüssigem Ammoniak sogar bei Temperaturen, welche an die kritische Temperatur des  $NH_3$  ( $132^\circ C$ ) herankommen<sup>9</sup>. Sie lösen sich nicht in nennenswertem Ausmaße auf und sind nicht befähigt, krystallisierte Ammoniakate zu bilden. Behandelt man Aluminiummethylat mit einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak, so geht das Äthylat in Lösung. Wählt man eine zur völligen Auflösung unzureichende Menge  $KNH_2$ , so hat der nach dem Eindampfen der filtrierten Lösung verbleibende Rückstand die Zusammensetzung  $[(RO)_3AlNH_2]K$ . Wenn also Aluminiummethylat auch nicht befähigt ist,  $NH_3$  zu einer faßbaren Verbindung zu addieren, so vermag es doch  $NH_2^-$ -Ionen unter Bildung eines anionischen Amidoalkoxo-Komplexes anzulagern:



Auch  $Ti(OR)_4$  vermag zwar kein  $NH_3$ , wohl aber  $NH_2^-$  zu addieren. Bringt man das in flüssigem Ammoniak unlösliche Titan(IV)-methylat mit  $KNH_2$  zur Reaktion, so verwandelt es sich in ein ebenfalls unlösliches Amidosalz, wobei sich entsprechend der Sechszähligkeit des Ti(IV) zwei  $NH_2^-$ -Ionen anlagern:



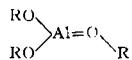
Aluminium- und Titan(IV)-alkoholat verhalten sich also in Alkohol und flüssigem Ammoniak analog; in beiden Medien

<sup>8</sup> H. Meerwein u. Th. Bersin, Liebigs Ann. Chem. 476, 113 [1929].  
<sup>9</sup> O. Schmitz-Dumont u. D. Merten, unveröffentlicht.

reagieren sie als Ansolvosäuren, obwohl die entsprechenden Alkoxosäuren bzw. Ammonosäuren als solche nicht gefaßt werden können.

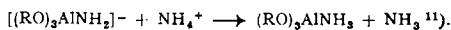
Daß die Alkoholate des Al und Ti(IV), obwohl sie zur Anlagerung von  $NH_3$  nicht befähigt sind,  $NH_2^-$  zu addieren vermögen, ist ohne weiteres einzusehen, da die Wechselwirkung der  $Al(OR)_3$ -Molekeln mit dem  $NH_2^-$ -Ion selbstverständlich viel größer ist als diejenige mit dem  $NH_3$ -Dipol.

Für die Anlagerung eines N-Atomes mit einsamem Elektronenpaar an das Al-Atom des Äthylats als Koordinationszentrum ergibt sich noch ein weiterer Gesichtspunkt auf Grund der Elektronenformel nach Lewis. Danach besitzt das Al-Atom ein Elektronensextett. Bei Anlagerung einer  $NH_3$ -Molekel wird durch Ausbildung einer koordinativen Covalenz  $Al \leftarrow NH_3$  das Sextett zum Oktett ergänzt. Man sollte zunächst meinen, daß sich dieser Vorgang unter Energiegewinn vollziehen würde. Man muß jedoch berücksichtigen, daß sich die einsamen Elektronenpaare der O-Atome der Alkoxo-Gruppen an der Bindung  $Al-O$  beteiligen können, indem sich ein mesomerer Zustand herausbildet entsprechend der Grenzformel



Hierdurch ist der Sextettzustand weitgehendst verdeckt. Soll durch Anlagerung einer  $NH_3$ -Molekel eine koordinative Covalenz Zustände kommen, so muß erst Energie aufgewendet werden, um die Sextettkonfiguration herzustellen, welche die beim Einbau des einsamen Elektronenpaares in die Elektronenhülle des Al-Atoms gewinnbare Energie mehr oder weniger kompensiert. Ähnlich sind die Verhältnisse auch beim Titan(IV)-methylat. Da die 3d-Zustände des Ti-Atoms nicht voll besetzt sind, besteht auch hier die Möglichkeit der Mesomerie, indem durch Beteiligung der einsamen Elektronenpaare an der Ti-O-Bindung die 3d-Zelle weiter aufgefüllt wird<sup>10</sup>.

Die Aufhebung eines mesomeren Zustandes als Voraussetzung für das Zustandekommen einer Elektronenpaarbindung zwischen dem Metallatom der Alkoholat-Molekeln und dem sich anlagernden Stickstoffatom läßt das Vorhandensein einer beträchtlichen Aktivierungsenergie für den Anlagerungsvorgang als möglich erscheinen. Daraus ergibt sich die Frage, ob ein stabiles Alkoholat-Ammin wirklich aus thermodynamischen oder aber aus reaktionskinetischen Gründen nicht entsteht. Wäre letzteres der Fall, so würde in der Lösung der Alkoholate in flüssigem Ammoniak das angenommene Gleichgewicht  $(RO)_nM + mNH_3 \rightleftharpoons (RO)_nM(NH_3)_m$  nicht vorhanden sein. Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Amidosalz des Aluminiummethylats mit  $NH_4NO_3$ , also einer starken Ammonosäure in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Zu erwarten war die Reaktion:



Falls das Monamminalkoholat thermodynamisch stabil wäre und nur die hohe Aktivierungsenergie die Bildung desselben durch direkte Anlagerung von  $NH_3$  an  $Al(OR)_3$  verhindern würde, sollte sich auf diesem Umwege über das Amidosalz das Monammin gewinnen lassen. Tatsächlich wird aber das  $NH_3$ -freie Äthylat zurückerhalten. Das beim Umsatz mit  $NH_4NO_3$  primär entstehende Monammin zerfällt also spontan. Daraus geht hervor, daß es thermodynamisch instabil ist und daher nicht gewonnen werden kann.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es sehr wohl Verbindungen gibt, die in flüssigem Ammoniak als Ansolvosäuren wirken, auch wenn die entsprechenden, als Ammonosäuren zu betrachtenden Anlagerungs-Ammine infolge ihrer Instabilität nicht gefaßt werden können. Schließlich kann man auch gewisse Metallamide wie  $Zn(NH_2)_2$ ,  $Cd(NH_2)_2$ ,  $Mn(NH_2)_2$  u. a., die sich in flüssigem Ammoniak bei Zugabe von  $KNH_2$  unter Bildung von Amidosalzen  $[M(NH_2)_2]K_2$  auflösen, zu den Ansolvosäuren zählen, auch wenn die freien Solvosäuren  $(H_2N)_2M(NH_3)_2$  nicht existenzfähig sind.

<sup>10</sup> Vgl. die nachgewiesene Mesomerie bei  $SiCl_4$  und  $SnCl_4$ , die auf der Beteiligung der einsamen Elektronenpaare der Cl-Atome an den Bindungen beruht, was durch die noch unbesetzte 3d- bzw. 5d-Zelle des Si- bzw. Sn-Atoms ermöglicht wird.

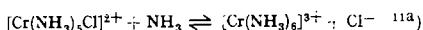
<sup>11</sup> Nach dem Prinzip: Starke Säure setzt aus dem Alkalosalz einer schwachen Säure (im vorliegenden Falle die Ammonosäure  $(RO)_3AlNH_3$ ) diese in Freiheit.

## Ammonisierung

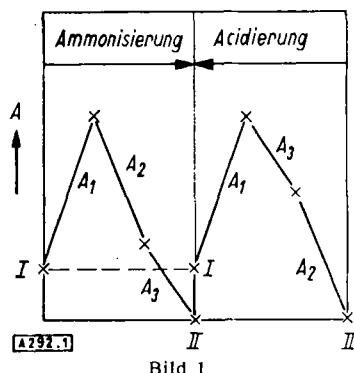
Auf die Bildung der primären Additionsverbindung folgt bei weiterer Einwirkung von Ammoniak ein der Aquotisierung analoger Vorgang, z. B.:



wodurch die zunächst in nichtionogener Bindung befindlichen Anionen in die zweite Sphäre gedrängt werden. Der Verlauf solcher Ammonisierungsreaktionen ist in flüssigem Ammoniak bisher nicht eingehender untersucht worden. Er müßte sich ausgehend von Acidoammin-Komplexen studieren lassen. Rein qualitativ ist die Ammonisierung in einer ganzen Reihe von Fällen festgestellt und präparativ ausgewertet worden. Grundsätzlich wird sich die Ammonisierung in gleicher Weise wie die Aquotisierung vollziehen und auch zu einem Gleichgewicht führen, für dessen Lage die gleichen Momente maßgebend sind wie bei der Aquotisierung. So erfolgt beim Auflösen von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] (\text{NO}_3)_2$  auch bei höheren Temperaturen die Umwandlung in Hexamminsalz nie vollständig, so daß man die Einstellung eines Gleichgewichtes annehmen muß.



Insbes. ist die Leichtigkeit, mit der die Ammonisierung verläuft (als direkte Folge der Aktivierungsenergie der Reaktion), gegeben durch die Bindungsfestigkeit Zentralion-Acidorest, die wiederum durch das spezielle Zentralion und die Art des Acidorests festgelegt ist, und, wenn auch in untergeordnetem Maße, von der Natur der übrigen Liganden beeinflußt wird. In Bild 1 ist die Energiebilanz der Ammonisierung,



Ion ersetzende  $\text{NH}_3$ -Molekel,  $A_3$  = Solvatisierungsenergie des Acidio-Ions. Strenggenommen müßten noch die Solvatisierungsenergien des Komplexes vor und nach der Ammonisierung berücksichtigt werden. Die Differenz dieser beiden Energiewerte, welche in die Energiebilanz eingeht, dürfte jedoch nicht sehr ins Gewicht fallen, so daß sie der Einfachheit halber in dem Schema fortgelassen ist. Der Energieunterschied zwischen I und II ist gleich der Affinität der Reaktion und die Ablösearbeit  $A_1$  dürfte, im wesentlichen die Aktivierungsenergie und damit die Ammonisierungsgeschwindigkeit bestimmen.  $A_1$  wächst nicht nur mit steigender Ladung des Zentralions, sondern auch mit zunehmender positiver Ladung des Komplexes. Beide Momente wirken also auf die Aktivierungsenergie erhöhend (Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstante). Es ist zu erwarten, daß mit zunehmender positiver Ladung des Komplexes auch ein auf die Geschwindigkeitskonstante entgegengesetzt wirkender Effekt vorhanden ist. Steigt die Ladung, so wird auf die umgebenden  $\text{NH}_3$ -Molekülen ein zunehmender Richteffect ausgeübt, so daß die Zahl der für den Austausch günstig ausgerichteten  $\text{NH}_3$ -Moleküle, welche pro Zeiteinheit auf das Komplexion auftreffen, ansteigt. Damit wird die Geschwindigkeitskonstante vergrößert (Erhöhung der Aktionskonstante in der Arrheniusschen Gleichung).

Auch der Bindungszustand (Polarität der Bindung Zentralion-Acidorest) wird von Einfluß auf die Aktivierungsenergie der Ammonisierung sein, und zwar dürfte mit zunehmend unpolarem Bindungscharakter die Aktivierungsenergie steigen. Ob eine Erhöhung derselben tatsächlich festzustellen ist, hängt davon ab, in welchem Sinne sich die Ablösearbeit  $A_1$  ändert. Z. B. ist die Bindung Co-Br sicher weniger polar als die Bindung Co-Cl. Trotzdem wird  $\text{Br}^-$  gegen  $\text{NH}_3$  schneller ausgetauscht als Cl offenbar deshalb, weil  $A_1$  für  $\text{Br}^-$  wesentlich kleiner als für  $\text{Cl}^-$  ist (elektrostatisch bedingt durch den größeren Ionenradius von  $\text{Br}^-$ ); d. h. der durch die Abnahme der Polarität bedingte Effekt

<sup>11a)</sup> O. Schmitz-Dumont u. Detering, noch unveröffentlicht.

beim Übergang von der Chlоро- zur Bromoverbindung wird überkompensiert durch den entgegengesetzt gerichteten Effekt der Veränderung von  $A_1$ .

Die Affinität der Ammonisierung wird mit abnehmendem  $A_1$  ansteigen (Erhöhung des Niveauunterschiedes I-II in Bild 1 durch Verkleinerung des für  $A_1$  maßgebenden Ordinatenabschnittes), sofern sich  $A_3$  nicht ändert ( $A_2$  bleibt immer konstant). Damit ist aber nicht gesagt, daß die Ammonisierungs-Affinität z. B. eines Bromo-Komplexes größer ist als die der analogen Chlоро-Verbindung, obwohl  $A_1(\text{Br}^-) < A_1(\text{Cl}^-)$ , da die für die Affinität sehr maßgebliche Solvatisierungsenergie  $A_3$  (siehe Bild 1) des  $\text{Cl}^-$  größer als für  $\text{Br}^-$  ist<sup>12</sup>). Analog zur Aquotisierung wird die Nitratogruppe  $\text{NO}_3^-$  besonders leicht ausgetauscht. Während sich z. B. cis-Diamminplatin(II)-chlorid  $(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtCl}_2$  in flüssigem nicht verändert, unterliegt die entsprechende Nitratoverbindung unter gleichen Bedingungen einer schnellen Ammonisierung<sup>13</sup>)  $(\text{H}_3\text{N})_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] (\text{NO}_3)_2$ , was auf eine im Vergleich zur Pt-Cl-Bindung geringe Festigkeit der Pt- $\text{NO}_3^-$ -Bindung schließen läßt. Die SCN-Gruppe, die gegen Wasser besonders schwer ausgetauscht wird, geht auch bei der Reaktion mit flüssigem  $\text{NH}_3$  relativ schwer in den ionogenen Zustand über, wie aus dem Umsatz  $[\text{en}_2\text{CoBr}(\text{NCS})] \text{Br} + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{en}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})] \text{Br}_2$  hervorgeht, wobei nur  $\text{Br}^-$  und nicht  $\text{SCN}^-$  gegen  $\text{NH}_3$  ausgetauscht wird.

Auch der Einfluß, den das spezielle Zentralion auf die Aktivierungsenergie der Ammonisierung ausübt, sollte symbiotisch mit dem entsprechenden Einfluß auf die Aquotisierung gehen. Systematische Untersuchungen liegen noch nicht vor. Es scheint, daß die Ammonisierung bei den Co(III)-Komplexen leichter erfolgt als bei den analogen Cr(III)-Verbindungen. So wandelt sich  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{J}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  bereits unterhalb  $-34^\circ$  in Hexamminsalz um<sup>14</sup>), während  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  unverändert bleibt. Eine Zwischenstellung scheinen die Rh(III)-Komplexe einzunehmen, da  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  zwar nicht durch siedendes flüssiges  $\text{NH}_3$ , aber bei Raumtemperatur im Einschlußrohr in Hexamminsalz verwandelt wird<sup>15</sup>).

Die der Ammonisierung gegenläufige Reaktion, die Acidierung ist im Ammonosystem noch nicht näher untersucht worden. Daß aber Acidierungsreaktionen in flüssigem  $\text{NH}_3$  verlaufen können, zeigen Umsetzungen von Amminkomplexen mit Indolkalium, wobei ein Ersatz von  $\text{NH}_3$  durch das Indolyl-Ion  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}^-$  erfolgt.

So reagiert z. B. das in flüssigem  $\text{NII}_3$  unlösliche Hexamminnickel-sulfat mit Indolkalium in flüssigem  $\text{NH}_3$  nach<sup>16</sup>):  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4] + \text{C}_8\text{H}_6\text{N}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})_4]\text{K}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{NH}_3$  oder als Ionenreaktion geschrieben:  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4 + 4 \text{C}_8\text{H}_6\text{N}^- + 4 \text{K}^+ \rightarrow [\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})_4]^{2-} + 2 \text{K}^+ + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{NH}_3$ . Es erfolgt also ein Ersatz von  $\text{NH}_3$  durch das Indolyl-Ion  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}^-$ . Eine ähnliche Reaktion vollzieht sich beim Umsatz von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  mit Indolkalium<sup>5</sup>), wobei sich eine Triindolylamido-Verbindung der Formel  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})_3]\text{K}$  bildet. Es ist anzunehmen, daß sich primär Trindolyl-triamminchrom bildet:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2 + 3 \text{C}_8\text{H}_6\text{N}^- + 3 \text{K}^+ \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})_3] \cdot \text{KCl}$ .

Es findet also Acidierung statt, indem  $2 \text{NH}_3$  durch  $2 \text{Indol}-\text{N}$ -Reste ausgetauscht werden. Außerdem erfolgt noch eine Substitution des nichtionogen gebundenen Chlor-Atoms durch  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}^-$ . Der folgenden, zum isolierten Endprodukt führenden Reaktion liegt eine Ammonolyse zugrunde, deren Besprechung sich hier erübrigt. Daß der Austausch von  $\text{NH}_3$  gegen  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}^-$  so leicht und weitgehend erfolgt, ist der besonderen Art der zwischen dem Indol-N und dem Zentralatom entstehenden Bindung zuzuschreiben, die ihrem Charakter nach näher der einer Atombindung steht als vergleichsweise die Bindung Cr-Cl und in diesem Falle eine erhöhte Bindungsfestigkeit bewirkt.

Aus Bild 1 (rechte Hälfte) ergibt sich das Schema der Energiebilanz der Acidierung. II entspricht dem Ausgangs-

<sup>12)</sup> Aus Affinitätsgrößen und Gleichgewichten darf man somit nicht ohne weiteres auf Bindungsfestigkeiten schließen (vgl. I. Teil dieser Abhandlung S. 215 das über die thermodynamische Seite der Aquotisierung Gesagte), und aus Aktivierungsenergien lassen sich u. U. Bindungsfestigkeiten beurteilen, nicht aber der Polaritätsgrad der Bindung Z-X.

<sup>13)</sup> Herbert J. S. King, J. chem. Soc. [London] 1938, 1338.

<sup>14)</sup> F. Ephraim, Z. anorg. Chem. 147, 37 [1925].

<sup>15)</sup> W. W. Lebedinski, Izvestija Inst. Iuzenija Platinij 12, 68 [1935].

<sup>16)</sup> O. Schmitz-Dumont u. St. Pateras, Z. anorg. Chem. 224, 62 [1935].

zustand (System Amminkomplex/fl.  $\text{NH}_3$ /Acido-Ion) und I dem Endzustand (System acidierter Komplex/fl.  $\text{NH}_3$ ). Die Arbeitsgrößen  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  entsprechen den für die Ammonisierung eingesetzten.  $A_2$  (Ablösearbeit für das durch das Acido-Ion zu ersetzende  $\text{NH}_3$ ) wird hier mit der Aktivierungsenergie der Reaktion symbat gehen. Nach der gewählten schematischen Darstellung würde die Acidierung einen Energieaufwand erfordern.

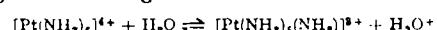
Ungeachtet der Analogie zwischen Aquotisierung und Ammonisierung scheinen vor allem in Bezug auf Aktivierungsenergien und Gleichgewichtslagen beträchtliche Unterschiede zu bestehen. Z. B. verläuft die Aquotisierung des Chloropentaquochrom(III)-chlorids sehr schnell schon bei Raumtemperatur. Die im Ammonosystem analoge Reaktion wäre die Ammonisierung von Chlorpentamminchrom(III)-chlorid:  $[\text{ClCr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{Cl}^-$ . Diese vollzieht sich in flüssigem Ammoniak jedoch selbst bei Raumtemperatur sehr langsam.

Läßt man Chrom(III)-chlorid (wasserfrei) mit fl.  $\text{NH}_3$  reagieren, so erfolgt ein ziemlich heftiger Umsatz, bei dem Hexammin- und Chloropentamminchlorid nebeneinander entstehen. Aus der Reaktionsträgheit des letzteren wäre zu schließen, daß sich das Hexamminsalz nicht über die Zwischenstufe des Chloropentamminsalzes bildet. Ist dieses erst einmal entstanden, so bleibt die Reaktion stehen. Dieser Befund läßt sich deuten: Chrom(III)-chlorid bildet ein hexagonales Schichtengitter mit sechszähligen Cr-Atomen. Selbst zur Bildung einer Anlagerungsverbindung  $[\text{Cl}_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$  müssen bei der Reaktion mit  $\text{NH}_3$  Cr-Cl-Bindungen aufgesprengt werden. Es ist durchaus möglich, daß bei der hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentration mehrere Cr-Cl-Bindungen gleichzeitig unter Einlagerung von  $\text{NH}_3$  aufgesprengt werden und auf diese Weise die Stufe des Chloropentamminchlorids übersprungen wird. Es ist somit auch nicht unbedingt notwendig, daß die Stufe des Anlagerungsmamins  $[\text{Cl}_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$  durchlaufen wird.

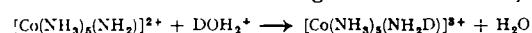
Bei der successiven Einlagerung von  $\text{NH}_3$  nimmt die positive Ladung des Komplexes zu und dem zur Folge auch die Ablösearbeit für das Acido-Ion, womit die Affinität der Einlagerungsreaktion abnimmt. Parallel steigt damit die Aktivierungsenergie, so daß die Ammonisierung u. U. nach Erreichung einer bestimmten Stufe stehen bleibt. So reagiert trans-  $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Cl}$  bei  $-51^\circ\text{C}$  nur bis zu  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_6\text{en}_2]\text{Cl}_2$ <sup>17)</sup>. Beim Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks ( $-36^\circ\text{C}$ ) geht jedoch die Einlagerung von  $\text{NH}_3$  bis zu Diamminsalz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{en}_2]\text{Cl}_3$ , was auf eine beträchtlich größere Aktivierungsenergie der Reaktion  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_6\text{en}_2]\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{en}_2]\text{Cl}_3$  gegenüber derjenigen der ersten Einlagerungsreaktion schließen läßt.

### Säurefunktion von kationischen Amminkomplexen, Ammonolyse

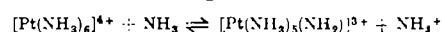
Das Verhalten von Ammin-Komplexen in fl.  $\text{NH}_3$  in Bezug auf Säurefunktion dürfte vollkommen analog dem der Aquokomplexe in wäßriger Lösung sein. Die protogenen Eigenschaften auch der  $\text{NH}_3$ -Moleküle werden durch Addition des  $\text{NH}_3$ -Stickstoffs an ein positiv geladenes Zentralion gesteigert schon durch rein elektrostatische Wirkung. Dies geht u. U. so weit, daß sogar in wäßriger Lösung nachweisbare saure Reaktion vorhanden ist, wie dies z. B. für Hexamminplatin(IV)-chlorid nachgewiesen wurde<sup>18)</sup>. In seiner wäßrigen Lösung ist danach folgendes Gleichgewicht anzunehmen:



Die Annahme, daß derartige Gleichgewichte auch bei Co(III)-amminen in wäßriger Lösung vorliegen, steht mit dem Befund in Einklang, daß die H-Atome der  $\text{NH}_3$ -Moleküle in  $\text{D}_2\text{O}$ -haltigem Wasser durch Deuterium ausgetauscht werden<sup>19)</sup>:



Wenn bereits in wäßriger Lösung Säurefunktion von gewissen Ammin-Komplexen, wenn auch nur in ganz geringem Ausmaße, nachweisbar ist, so wird sie erst recht in flüssigem Ammoniak zutage treten infolge der im Vergleich zum  $\text{H}_2\text{O}$  größeren Protonenaffinität. Dem zur Folge wird z. B. das Gleichgewicht



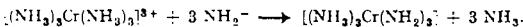
viel weitgehender rechts liegen als das analoge Gleichgewicht in wäßriger Lösung. Durch die Überführung einer im Komplex ge-

<sup>17)</sup> G. Spacu u. P. Voichescu, Z. anorg. Chem. 243, 288 [1940].

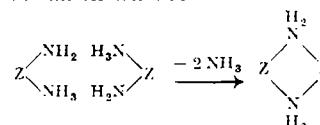
<sup>18)</sup> A. A. Grünberg u. G. P. Faermann, ebenda 195, 223 [1930].

<sup>19)</sup> J. S. Anderson, N. L. Spoor u. H. V. A. Briscoe, Nature [London] 139, 508 [1937]; F. Garrick, ebenda 139, 507 [1937].

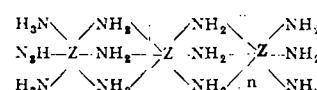
bundenen  $\text{NH}_3$ -Molekel in eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Protonenabgabe verschwindet ein ionogen gebundener Säurerest, d. h. das Reaktionsprodukt enthält ein Anion weniger als das Ausgangsmaterial, was gleichbedeutend mit einer Ammonolyse ist, die zu einer sog. ammonobasischen Verbindung führt. Durch Erniedrigung der  $\text{NH}_4^+$ -Ionenkonzentration, was durch Zufügen des basenanalogen Kaliumamids geschehen kann, entspr.  $\text{K}^+ + \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{K}^+ + 2\text{NH}_3$ , wird das Ammonolysen-Gleichgewicht zu Gunsten zunächst einer Monoamido-Verbindung verschoben. Schließlich reagiert aber auch der Monoamido-Komplex, sofern noch Ammoniak am Zentralion gebunden ist, als Säure, so daß durch weitere Ammonolyse (erneute Abgabe eines Protons aus einer komplexbundenen  $\text{NH}_3$ -Molekel) eine Diamido-Verbindung entsteht. Diese stufenweise Ammonolyse setzt sich bei allmählicher Zugabe von  $\text{KNH}_2$  so lange fort, bis sich ein elektroneutraler Komplex, bei dem die Zahl der Amido-Gruppen mit der Ladungszahl des Zentralions übereinstimmt, gebildet hat. D. h. es sollte das Ammoniakat des betr. Metallamids entstehen, das in Parallel zum Hydrat eines Metallhydroxyds zu setzen wäre. So wäre zu erwarten, daß z. B. das Hexamminchrom(III)-Ion  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  durch Umsatz von  $\text{KNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  in  $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{NH}_2)_3]^{+}$  übergeführt würde gemäß:



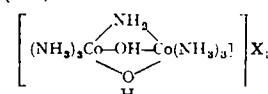
Tatsächlich entstehen aber bei vollständiger Ammonolyse von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  statt der Triamminmetallamide die  $\text{NH}_3$ -freien Amide  $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$  bzw.  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$ <sup>20)</sup>. Es ist nicht gesagt, daß die Triammin-metallamide überhaupt intermediär gebildet werden. Wahrscheinlicher ist, daß schon vorher eine der Verfolgung analoge Reaktion erfolgt, die nach folgendem Prinzip verlaufen würde:



Eine solche im Verlaufe der Ammonolyse vorschließende Aggregation führt im Extremfall zu einem Produkt von der stöchiometrischen Zusammensetzung des ammoniak-freien Metallamids, das als vielkernige, hochpolymere Verbindung aufzufassen ist. Hierin können die einzelnen Metallatome auch durch drei Brückenglieder verknüpft sein, z. B.:



Die Bildung mehrkerniger Komplexe mit jeweils 3 Brückengliedern erfolgt u. U. sehr leicht. Als Beispiel seien die Hexammin- $\mu$ -aminodiolkobalt(III)-salze



angeführt. Die polymeren Metallamide können beim Vorhandensein von jeweils drei  $\text{NH}_2$ -Brücken zwischen den einzelnen Koordinationszentren lange Kettenmoleküle darstellen; es ist aber auch möglich, daß es sich um mehr oder weniger dreidimensional vernetzte Gebilde handelt. Wesentlich ist nur, daß die jeweils benachbarten Zentralatome durch die N-Atome von Amido-Gruppen als Brückenglieder verknüpft sind, und zwar so, daß jedes Zentralatom von 6 N-Atomen entsprechend seiner maximalen Koordinationszahl umgeben ist. Mit dieser Vorstellung steht der Diamagnetismus des Kobalt(III)-amids in Einklang<sup>21)</sup>.

Zusammenfassend kann man sagen, daß nicht nur die Hydrolyse von Aquokomplexen, sondern auch die als Folgereaktionen anzusehenden Aggregationsvorgänge im Ammono-System ihr vollkommenes Analogon haben. Daß die oben erwähnten, durch Ammonolyse der Hexammin-Komplexe gewonnenen Amide des 3-wertigen Kobalts und Chroms sowie das in neuerer Zeit dar-

<sup>20)</sup> O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker u. H. F. Piepenbrink, Z. anorg. Chem. 248, 175 [1941].

<sup>21)</sup> W. Klemm, Privatmitteilung.

<sup>22)</sup> O. Schmitz-Dumont, P. Simons u. G. Broja, Z. anorg. Chem. 258, 307 [1949].

gestellte Titan(III)-amid<sup>22)</sup> tatsächlich hochpolymere, den stark verlorenen Metallhydroxyden an die Seite zu stellende Produkte sind, geht auch aus dem chemischen Verhalten hervor, insbesondere gegenüber starken Ammonosäuren und Ammonobasen, worauf weiter unten näher eingegangen wird.

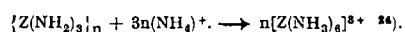
### Additive Salzbildung

Während komplexbundene Hydroxo-Gruppen bei der Einwirkung von Säuren die Protonen der Hydroxonium-Ionen unter additiver Salzbildung<sup>23)</sup> leicht aufnehmen und dadurch in Aquomolekülen übergehen, sind Ol-Brücken hierzu nicht in der Lage, wie wir im ersten Teil dieser Abhandlung gesehen haben.

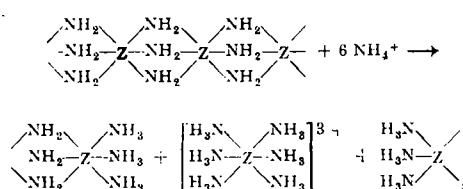
Diese Unfähigkeit des Ol-Sauerstoffs, noch ein Proton anzulagern, obgleich ein einsames Elektronenpaar noch vorhanden ist, hat die gleiche Ursache wie die Unfähigkeit des Hydroxonium-Ions, unter Anlagerung eines weiteren Protons Salze vom Typ  $X_2[OH_4]$  ( $X$  = einwertiger Säurerest) zu bilden. Infolge der relativ hohen Aufladung des Sauerstoffs im Hydroxonium-Ion und in den Ol-Brücken ergibt die Anlagerung eines Protons in beiden Fällen keinen Energiegewinn, so daß die Kombinationen

$[OH_4]^{2+}$  und  $Z-O-Z$  sehr instabil sind und dem zur Folge höchstens bei  $\overset{H}{\underset{H^+}{\text{---}}}$  den in wässriger Lösung vorhandenen Gleichgewichten eine ganz untergeordnete Rolle spielen. Immerhin könnte man dem Addukt „Proton-Olsauerstoff“ eine Bedeutung als Vorstufe für die Aufspaltung einer Ol-Brücke durch konz. Säuren beimessen. Daß aber die Aufspaltung solcher Brücken mittels Säuren die Anlagerung von Protonen an die verknüpfenden Brückennitrate nicht zur Voraussetzung hat, geht aus der Aufspaltbarkeit von  $\mu$ -Aminobrücken  $Z-N-Z$  durch konz. Salzsäure hervor; denn das Brücken-N-Atom besitzt gar kein einsames Elektronenpaar mehr, das noch ein Proton aufnehmen könnte.

Ebenso wie Hydroxo-Gruppen vermögen Amido-Gruppen, die lediglich einem Zentralion koordiniert sind, je ein Proton anzulagern, und zwar wenn man in flüssigem Ammoniak auf die Amido-Verbindung  $NH_4^+$ -Ionen einwirken läßt. So lassen sich z. B. die bei der Ammonolyse der Zinn(IV)-jodid-Ammoniakate zunächst entstehenden, in flüssigem  $NH_3$  schwer löslichen Amido-Verbindungen (ammonobasische Salze) ebenso wie das als Endprodukt der Ammonolyse zu betrachtende Zinn(IV)-amid durch Zufügen von  $NH_4J$  wieder in Lösung bringen. Dieser Vorgang besteht in der Aufnahme von je einem Proton durch die Amido-Gruppen, die hierdurch in  $NH_3$ -Molekülen übergehen, welche an das zentrale Sn-Ion komplexbunden bleiben, was ganz der für das Aquosystem aufgestellten Pfeifferschen Theorie der additiven Salzbildung entspricht. Anders verhalten sich aber die Amide des 3-wertigen Titans, Chroms und Kobalts, bei denen, wie dargelegt, die Metallatome durch stabile Amidobrücken miteinander verknüpft sind. Wohl wirken  $NH_4^+$ -Ionen bei Raumtemperatur auf die in flüssigem  $NH_3$  suspendierten Amide ein, aber nicht unter Rückbildung der Hexamminsalze entsprechend der Gleichung:



Es müßten bei dieser Reaktion drei Brückenbindungen pro Zentralion aufgespalten werden. Bei normaler Temperatur ist jedoch die Aufspaltung sehr unvollständig, so daß die Reaktionsprodukte noch mehr oder weniger hochmolekularen Charakter besitzen. Erst bei höheren Temperaturen durch Erhitzen im Autoklaven werden sämtliche Brücken gesprengt unter Rückbildung von Hexamminsalz<sup>25)</sup>. Dieser Vorgang ist unter dem Gesichtspunkt der additiven Salzbildung zu betrachten, da nicht etwa  $NH_3$  abgespalten wird, sondern pro Zentralatom 3 Protonen bei der Spaltung der Z-N-Bindungen von den N-Atomen aufgenommen werden entsprechend dem Schema:



<sup>23)</sup> Vgl. die Theorie der additiven Salzbildung von P. Pfeiffer in Werner-Pfeiffer: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie S. 245.

<sup>24)</sup> O. Schmitz-Dumont, J. Pijzcker u. H. F. Piepenbrink I. c.

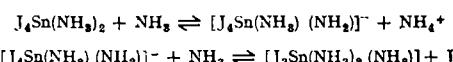
<sup>25)</sup> O. Schmitz-Dumont, G. Broja u. H. F. Piepenbrink, Z. anorg. Chem. 263, 118 [1947]; 264, 329 [1947].

wobei sich die nach der Protonen-Abgabe aus den  $NH_4^+$ -Ionen verbleibenden  $NH_3$ -Moleküle in die durch die Zertrennung der Z-N-Bindungen entstehenden Koordinationslücken lagern.

Zum Studium der additiven Salzbildung im Ammonosystem ist die Darstellung definierter ammonobasischer Komplexverbindungen etwa vom Typ  $[Z(NH_2)_5(NH_3)]X_2$  geplant, wobei es sich auch zeigen wird, ob bereits diese erste Stufe der Ammonolyse zur Aggregation unter  $NH_3$ -Abspaltung neigt.

### Ammonolyse nicht salzartiger (flüchtiger) Halogenide

Wir sahen, daß zwischen der Hydrolyse kationischer Aquokomplexe und kationischer Amminkomplexe eine enge Parallele besteht. Wir wollen nun erörtern, ob die Ammonolyse flüchtiger Metallhalogenide, die kralliert ein typisches Molekellgitter besitzen, analog verläuft wie deren Hydrolyse. Es wurde dargelegt, daß z. B. die Hydrolyse von Zinn(IV)-chlorid als eine nach primärer Addition zweier  $H_2O$ -Moleküle abwechselnd erfolgende Protonenabgabe und Aquatisierung aufgefaßt werden kann.  $SnCl_4$  lagert auch  $NH_3$  an, und es erfolgt in flüssigem  $NH_3$  Ammonolyse<sup>26)</sup>. Die erste Stufe sollte analog zur Hydrolyse die Zusammensetzung  $Cl_3Sn(NH_3)_2(NH_3)$  besitzen. Eine derartige Verbindung ließ sich jedoch nicht isolieren. Statt dessen konnte die dritte Ammonolysestufe gewonnen werden:  $ClSn(NH_3)_3$ . Es werden also beim Ersatz dreier Cl-Atome durch  $NH_3$ -Gruppen die additiv gebundenen  $NH_3$ -Moleküle abgespalten, so daß eine Verbindung von scheinbar vierzähligem Sn resultieren würde. Träfe dies zu, sollte das Ammonolyseprodukt eine Molekellgitterstruktur besitzen, was aber sehr zweifelhaft ist. Wahrscheinlich handelt es sich um eine mehr oder weniger hochaggregierte Verbindung, bei der die Sn-Atome durch  $NH_3$ -Brücken miteinander verknüpft sind, ähnlich den Amiden des Ti(III), Cr(III) und Co(III). Danach würde die Ammonolyse des  $SnCl_4$  von einer Aggregation, analog einer Verolung, begleitet sein. Rein formal könnte man ein Ammonolyse-Schema für  $SnCl_4$  entwickeln, das dem Hydrolysen-Schema entspräche. Es ist aber zu berücksichtigen, daß sich die primär bildenden Ammoniakate des  $SnCl_4$  in flüssigem  $NH_3$  nicht lösen, während die Hydrate in Wasser leicht löslich sind. Die Ammonolyse findet also an einem festen Stoff als topochemische Reaktion statt, was für die Bildung definierter Zwischenprodukte sehr ungünstig ist. Einfacher liegen die Verhältnisse beim Zinn(IV)-jodid, das sich in flüssigem Ammoniak bei genügender Konzentration klar auflöst unter Ausbildung eines Ammonolysegleichgewichtes. Beim Verdünnen wird der Ammonolysegrad ebenso wie in wässriger Lösung der Hydrolysegrad erhöht und es entsteht schließlich ein Niederschlag, offenbar ein ammonobasisches Salz, das sich beim Zufügen von  $NH_4J$  also durch Erhöhung der  $NH_4^+$ -Ionenkonzentration wieder auflöst. Die Ammonolyse dürfte dem folgenden Schema entsprechen:

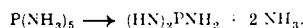


Leider ist die Natur der ammonobasischen Sn(IV)-Verbindungen, die aus den Lösungen von  $SnJ_4$  in flüssigem  $NH_3$  ausfallen können, noch nicht aufgeklärt, so daß man nur auf Grund des äußeren Erscheinungsbildes auf eine bestehende enge Analogie zwischen Ammonolyse und Hydrolyse des Jodides schließen kann.

Wie im Teil I auseinandergesetzt, benötigt man zur Deutung der Hydrolyse von Nichtmetallhalogeniden mit Säurechloridcharakter kein besonderes Schema, das von dem für die Hydrolyse von  $SnCl_4$  entwickelten abweicht. Dementsprechend wird man auch die Ammonolyse dieser Halogenide deuten und das für die Ammonolyse von  $SnJ_4$  wiedergegebene Schema anwenden. Die Einwirkung von flüssigem  $NH_3$  auf Nichtmetallhalogenide führt nur in wenigen Fällen und meist nur bei tiefen Temperaturen zu Ammoniakaten. Folgende Ammoniakate von Nichtmetallhalogeniden, die sämtlich der 5. Gruppe des Periodensystems angehören, werden in der Literatur beschrieben:  $PCl_5 \cdot 5NH_3$ ,  $PCl_5 \cdot 8NH_3$ ,  $PBr_5 \cdot 9NH_3$ ,  $AsF_5 \cdot 3NH_3$ ,  $AsCl_5 \cdot 4NH_3$ ,  $SbCl_5 \cdot 6NH_3$ . Ob es sich um reine Ammoniakate und nicht

<sup>26)</sup> R. Schwarz u. A. Jeanmaire, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1443 [1932].

schon um Produkte partieller Ammonolyse (mit Ammonsatz vermengt) handelt, sei dahingestellt. Eine Nachprüfung wäre erwünscht. Eine Sonderstellung nimmt das  $\text{BF}_3$  ein, das ein stabiles Monammin  $\text{F}_3\text{BNH}_3$  zu bilden vermag, welches aus der Lösung in flüssigem  $\text{NH}_3$  gewonnen werden kann<sup>27)</sup>. Meist erfolgt bei der Einwirkung von flüssigem  $\text{NH}_3$  auf ein Nichtmetallhalogenid sofort vollständiger Ersatz des gesamten Halogens durch  $\text{NH}_2$  unter Bildung entsprechender Amide, die in einigen Fällen bei niedriger Temperatur zu fassen sind wie bei der Ammonolyse von  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{PBr}_3$ , sich aber oft schon bei starker Kühlung unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung in Imido-Verbindungen umwandeln wie z. B. das primäre Ammonolysenprodukt des  $\text{PCl}_5$ :

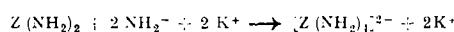


Die Ammonolyse zeigt also ein ähnliches Erscheinungsbild wie die Hydrolyse, die meist, ohne daß primäre Hydrate zu fassen wären, sogleich zu Hydroxylverbindungen führt, welche sich partiell anhydrisieren; z. B.  $\text{P}(\text{OH})_5 \rightarrow \text{OP}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Das oben erwähnte primäre Reaktionsprodukt zwischen  $\text{BF}_3$  und  $\text{NH}_3$  ist ein Analogon des sich als Aquosäure verhaltenden Hydrates  $\text{F}_3\text{BOH}_2$ . Es ist wahrscheinlich, wenn auch nicht experimentell bewiesen, daß sich das Monammin in flüssigem  $\text{NH}_3$  ganz ähnlich verhält:  $\text{F}_3\text{BNH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{F}_3\text{BNH}_2]^- + \text{NH}_4^+$ <sup>28)</sup>. Der Übergang in das Amidotrifluoro-Ion ist als Vorstufe der Ammonolyse zu betrachten, die zunächst unter Ammonisierung zu einem elektroneutralen Amidodifluoro-amminkomplex führt:  $[\text{F}_3\text{BNH}_2]^- + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{F}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2)] + \text{F}^-$ , entspr. dem für die Hydrolyse von  $\text{SnCl}_4$  entwickelten Schema. Als Endprodukt der Ammonolyse entsteht bei  $-23^\circ\text{C}$  das Amid  $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ , das formal dem Hydrolysenprodukt  $\text{B}(\text{OH})_3$ , analog ist. Jedoch dürfte ein wesentlicher struktureller Unterschied bestehen, indem das Amid nicht wie die Borsäure monomolekular ist und ein Molekellgitter bildet, sondern eine hochpolymere Substanz darstellt, in welcher die Boratome durch  $\text{NH}_2$ -Brücken miteinander verknüpft sind ähnlich wie beim Chrom(III)-amid. Hierdurch wird die beim monomolekularen  $\text{B}(\text{NH}_2)_3$  vorhandene Oktettlücke aufgefüllt. In gleicher Weise wie die Ammonolyse des  $\text{BF}_3$  kann man sich die Ammonolyse anderer Nichtmetallhalogenide denken. Wesentlich wäre die primäre Bildung von Additionsammoniakaten, die in flüssigem  $\text{NH}_3$  als Ammonosäure reagieren und darauf folgend abwechselnd Ammonisierung und Protonenabspaltung aus den addierten  $\text{NH}_3$ -Molekülen erleiden.

### Bildung von Amidokomplexen (Amphoterie)

In einem gewissen Zusammenhang mit der Ammonolyse steht die Fähigkeit gewisser Metallamide, durch die basenanalogen Alkaliamide, also durch Einwirkung überschüssiger  $\text{NH}_2^-$ -Ionen in lösliche Verbindungen überzugehen. Diesen Erscheinungskomplex kann man unter dem Begriff der Amphoterie zusammenfassen. Die Auflösung in ammonosaurem Medium entspräche der Umkehr der Ammonolyse, ein Vorgang, der durch die Pfeiffersche Theorie der additiven Salzbildung erfaßt wird. Die durch Einwirkung überschüssiger  $\text{NH}_2^-$ -Ionen vorschigehenden Reaktionen können als eine Fortsetzung der Ammonolyse betrachtet werden, insofern ein weiterer Eintritt von  $\text{NH}_2^-$ -Gruppen in die Koordinationssphäre des Zentralatoms erfolgt. Es gibt Metallamide wie  $\text{Mn}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$  u. a., die in flüssigem  $\text{NH}_3$  suspendiert durch Zufügen von  $\text{KNH}_2$  sofort in Lösung gebracht werden können ähnlich wie die amphoteren Hydroxyde durch Zufügen von  $\text{KOH}$ . Aus den ammonobasischen Lösungen der Amide in flüssigem  $\text{NH}_3$  lassen sich krystallisierte Verbindungen gewinnen, die den Hydroxosalzen an die Seite zu stellen sind und als Amidosalze bezeichnet werden. Die zwischen den genannten Amiden und  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  verlaufenden Reaktionen sind folgendermaßen zu formulieren:



Es handelt sich hier um eine vollkommene Analogie zwischen Amido- und Hydroxosalzbildung.

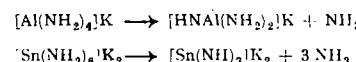
<sup>27)</sup> Ch. A. Kraus u. Earl H. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2690 [1929].  
<sup>28)</sup> Ein  $\text{NH}_4^+$ -Salz  $[\text{F}_3\text{B}(\text{NH}_2)_2]\text{NH}_4^+$  läßt sich aus der Lösung von  $\text{BF}_3$  in fl.  $\text{NH}_3$  nicht gewinnen, sondern lediglich das Monammin.

Die Zahl der bereits dargestellten Amidosalze ist bereits beachtlich:

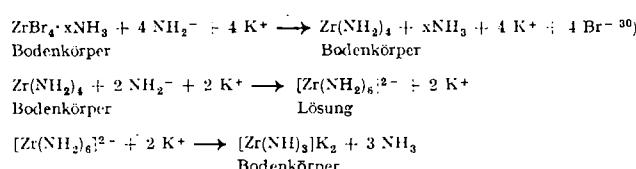
Amidosalz-Typ:	$[\text{Z}(\text{NH}_2)_3\text{M}_2]$	$[\text{Z}(\text{NH}_2)_3\text{M}]$	$[\text{Z}(\text{NH}_2)_4\text{M}_2]$
	$[\text{Li}(\text{NH}_2)_3\text{K}_2]$	$[\text{Be}(\text{NH}_2)_3\text{K}]$	$[\text{Mg}(\text{NH}_2)_4\text{K}_2]$
		$[\text{Ca}(\text{NH}_2)_3\text{K}]$	$[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4\text{K}_2]$
		$[\text{Ba}(\text{NH}_2)_3\text{K}]$	$[\text{Cd}(\text{NH}_2)_4\text{K}_2]$
		$[\text{Sn}(\text{NH}_2)_3\text{K}]$	$[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4\text{K}_2]$
		$\{[\text{Pb}(\text{NH}_2)_3\text{K}]$	$\{[\text{Pb}(\text{NH}_2)_3\text{K}]$
		$\{1/2 \text{NH}_3\}$	$\{1/2 \text{NH}_3\}$
Amidosalz-Typ:	$[\text{Z}(\text{NH}_2)_4\text{M}]$	$[\text{Z}(\text{NH}_2)_6\text{M}_2]$	$[\text{Z}(\text{NH}_2)_6\text{M}_3]$
	$[\text{Al}(\text{NH}_2)_4\text{K}]$	$[\text{Sn}(\text{NH}_2)_6\text{K}_2]$	$[\text{Ga}(\text{NH}_2)_6\text{K}_3]$
			$[\text{La}(\text{NH}_2)_6\text{K}_3]$
			$[\text{Ce}(\text{NH}_2)_6\text{K}_3]$

Es ist sehr bemerkenswert, daß auch die stark elektropositiven Metalle wie Lithium und die Eralkalimetalle Amidosalze geben. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei nicht um echte Komplexsalze mit Inselstruktur, sondern um Doppelamide, evtl. vom Perowskit-Typ, soweit sie die Zusammensetzung  $\text{Z}(\text{NH}_2)_3\text{M}$  besitzen. Die Amidosalze des 2-wertigen Zinns und Bleis dürften ebenfalls zu dieser Verbindungsklasse gehören.

In manchen Fällen entstehen nicht Amidosalze, sondern Imidosalze oder Imido-amido-salze. Während die Amidosalze den Hydroxo-salzen entsprechen, sind die Imidosalze den Oxosalzen an die Seite zu stellen. Was für eine Verbindung resultiert, ist vielfach eine Temperaturfrage, und in einigen Fällen ließ sich zeigen, daß primär bei niedriger Temperatur entstehende Amidosalze beim Erwärmen unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung in Imido-amido- oder Imisodalze übergehen:



Vom Zirkon(IV) ist bisher die Isolierung eines Amidosalzes nicht gelungen. Beim Umsatz von  $\text{ZrBr}_4$  mit überschüssigem  $\text{KNH}_2$  konnte als  $\text{NH}_3$ -reichste Verbindung nur das Imidosalz  $[\text{Zr}(\text{NH})_3\text{K}_2$  gewonnen werden<sup>29)</sup>. Aus diesem Befund darf man jedoch nicht folgern, daß die Einwirkung von  $\text{KNH}_2$  in diesem Falle nach einem besonderen, von der Amidosalz-Bildung abweichenden Schema erfolgt. Der wesentliche Vorgang wird auch hier zunächst in einer Anlagerung von  $\text{NH}_2^-$  bestehen, die von einer  $\text{NH}_3$ -Abspaltung gefolgt ist. Dem entspr. kann man die Bildung des Kaliumzirkonimids formulieren:



Es ist hier also wie im Aquosystem bezüglich der Bildung von Hydroxo- und Oxohydrosalzen durch Einwirkung von Alkali-hydroxyd auf amphotere Hydroxyde. Wie wir gesehen haben, berechtigt die Feststellung, daß als Bodenkörper nicht reine Hydroxo-, sondern Oxohydroxosalze erhalten werden, nicht zu dem Schluß, daß letztere nach einem besonderen Reaktionsmechanismus, dem eine Säuredissoziation des amphoteren Hydroxyds zugrunde liegt, erfolgt.

Ebenso wie sich stark verolte, also hochaggregierte Hydroxyde nur schwer unter Bildung einfacher Hydroxosalze in Alkalilaugen lösen, erfolgt bei der Einwirkung von  $\text{KNH}_2$  auf hochaggregierte Metallamide u. U. keine Auflösung unter Bildung niedermolekularer Amidosalze. Ein derartiges Verhalten zeigt z. B. Chrom(III)-amid<sup>31)</sup>. Mit einer Lösung von  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  in Berührung gebracht erfolgt nur ganz geringfügige Auflösung. Jedoch nimmt Chromamid 1 Mol.  $\text{KNH}_2$  unter Bildung eines amorphen, sicher hochpolymeren Amidosalzes von der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{NH}_2)_4\text{K}$  auf. Unter den gewählten Bedingungen (+  $20^\circ\text{C}$ , 2 Mol.  $\text{KNH}_2$  auf 1 Mol.  $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$ ) werden die im Chromamid vorhandenen  $\text{NH}_2$ -Brücken nur zu einem Drittel aufgespalten, so daß im großen und ganzen das Gerüst des Chromamids erhalten geblieben

<sup>29)</sup> R. C. Young, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1195 [1935].

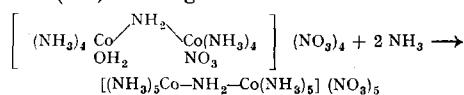
<sup>30)</sup> Zirkon(IV)-amid, das hier als Zwischenstufe angenommen wird, entsteht bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{ZrCl}_4$  bei  $225-250^\circ\text{C}$ ; P. Bruère u. Ed. Chauvenet, C. R. hebdo. Séances, Acad. Sci. 167, 201 [1918].

<sup>31)</sup> Schmitz-Dumont, Pilzecker u. Piepenbrink, Z. anorg. Chem. 248, 184 [1941].

sein dürfte. Bei der Reaktion kann auch ein Imido-amido-salz resultieren von der Formel  $\text{HNCr}(\text{NH}_3)_2\text{K}$ , das durch  $\text{NH}_3$ -Abspaltung aus dem Amidosalz hervorgehen dürfte. In anderen Fällen geht die bei Raumtemperatur verlaufende  $\text{NH}_3$ -Abspaltung noch weiter. So führt die Einwirkung von  $\text{KNH}_2$  auf das ebenfalls hochaggregierte Titan(III)-amid zu einem unlöslichen Imidosalz  $\text{Ti}(\text{NH})_2\text{K}^{32)}$ , ebenso wie die Reaktion mit dem nicht rein isolierbaren und nur als Zwischenprodukt anzunehmenden Vanadin(III)-amid:  $\text{V}(\text{NH})_2\text{K}^{33)}$ . Kobalt(III)-amid reagiert mit  $\text{KNH}_2$  sogar zu einem Nitridosalz  $\text{Co}_2\text{N}_3\text{K}_3^{34)}$ , d. h. es findet nach der primären Bildung eines Amidosalzes die maximal mögliche  $\text{NH}_3$ -Abspaltung statt.

### Austausch von Aquomolekülen gegen Ammoniak

Wir sahen, daß in flüssigem Ammoniak die Bildung von kationischen Amminkomplexen durch Austausch von Acido-Resten gegen eine entspr. Anzahl von  $\text{NH}_3$ -Molekülen erfolgen kann, eine komplexchemische Reaktion, die wir als Ammonisierung bezeichneten. Amminkomplexe können sich aber auch durch Austausch von elektroneutralen Liganden wie  $\text{H}_2\text{O}$  gegen  $\text{NH}_3$  bilden. Die analoge Reaktion im Aquosystem wäre der Ersatz von komplex gebundenen  $\text{NH}_3$ -Molekülen durch  $\text{H}_2\text{O}$ . Löst man z. B.  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  in Wasser auf, so vollzieht sich eine spontane Austauschreaktion, die aber nicht auf der Stufe des Aquopentammin-ions  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{2+}$  stehen bleibt<sup>35)</sup>. Vielmehr bilden sich sämtliche Zwischenstufen bis zum Hexaquo-Ion  $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , die miteinander im Gleichgewicht stehen. Der umgekehrte Vorgang erfolgt naturgemäß ebenfalls in wäßriger Lösung, und zwar beim Zufügen von wäßrigem Ammoniak zur Lösung eines Cadmiumsalzes. In manchen Fällen, bei denen die Aquo-Gruppen stark komplex gebunden sind, erfolgt der Austausch gegen  $\text{NH}_3$  nicht in wäßriger Lösung. Dagegen kann in flüssigem  $\text{NH}_3$  ein glatter Ersatz der Aquogruppen durch  $\text{NH}_3$  vorsichgehen. Z. B. sei die Überführung des Nitrat-aquo-oktaammin- $\mu$ -amino-dikobalt(III)-nitrats in Dekammin- $\mu$ -amino-dikobalt(III)-nitrat genannt:



Der Mechanismus dieser Reaktion ist in seinen Einzelheiten noch nicht aufgeklärt. Die Nitrat-aquo-Verbindung reagiert in wäßriger Lösung sauer, was auf die Säurefunktion der Aquo-Gruppe zurückzuführen ist. Diese Säurefunktion dürfte in

<sup>32)</sup> Schmitz-Dumont, Simons u. Broja, I. c. S. 310.

<sup>33)</sup> Schmitz-Dumont u. Broja, Z. anorg. Chem. 255, 299 [1948].

<sup>34)</sup> Schmitz-Dumont, Pilzecker u. Piepenbrink, I. c. S. 191.

<sup>35)</sup> Schwarzenbach, diese Ztschr. 62, 218 [1950].

flüssigem  $\text{NH}_3$  in verstärktem Maße infolge der im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{O}$  größeren Protonenaffinität des  $\text{NH}_3$  zutage treten. Es ist also zu vermuten, daß beim Lösen in flüssigem  $\text{NH}_3$  primär von der Aquo-Gruppe ein Proton abgegeben wird und sekundär eine Ammonisierung unter Ersatz der entstandenen Hydroxogruppe durch  $\text{NH}_3$  stattfindet. Ein analoger Aquatisierungsvorgang ist bisher nicht beobachtet worden. In einigen Fällen gelingt es auch, reine Metallsalzhydrate durch Behandeln mit flüssigem  $\text{NH}_3$  unter Austausch der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in Ammoniakate umzuwandeln, wobei die Reaktion mit dem krystallisierten Hydrat erfolgt. Das Hydratwasser wird sozusagen durch das flüssige  $\text{NH}_3$  aus dem Krystallgitter herausgewaschen und durch  $\text{NH}_3$  ersetzt. Auf diese Weise gelang es, Galliumfluoridtrihydrat in das Triammoniakat zu überführen<sup>36)</sup>. Durch direkte Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf das wasserfreie Fluorid läßt es sich nicht gewinnen. Der Anwendungsbereich dieser Methode wurde noch nicht erforscht.

### Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß eine weitgehende Parallele zwischen den komplexchemischen Reaktionen des Aquo- und Ammoniaksystems besteht, so zwischen Hydratation und Ammoniakat-Bildung, Aquatisierung und Ammonisierung, Hydrolyse und Ammonolyse, Hydroxosalz- und Amidosalzbildung, und auch Acidierung und additive Salzbildung verlaufen in den beiden Reaktionsmedien ganz analog. Diese Analogien sind klar erkennbar, obwohl sich die Untersuchung komplexchemischer Reaktionen in flüssigem Ammoniak erst im Anfangsstadium befindet. Vor allem fehlt es an exakten physikalischen Messungen, die allerdings zum Teil hohe Anforderungen an die Experimentierkunst stellen. So sind wir z. B. noch in keinem Falle über Aciditätskonstanten von Amminkomplexen in flüssigem Ammoniak unterrichtet ebensowenig wie über Gleichgewichtslagen bei Ammonisierungsvorgängen oder Ammonolysen. Die Komplexchemie der wäßrigen Lösungen verfolgte zunächst präparative Zwecke und erst als hier unter dem Leitgedanken der Wernerschen Koordinationslehre das Grundlegende erforscht war, wandte man sich der näheren, auch quantitativen Untersuchung komplexchemischer Reaktionen unter Verwendung physikalischer Methoden zu. Einen analogen Weg geht die Komplexchemie des Ammoniaksystems. Nur erscheint hier die grundlegende Seite der präparativen Forschung noch nicht abgeschlossen. Z. B. stellt die präparative Gewinnung und Strukturaufklärung definierter ammonobasischer Salze noch eine lohnende Aufgabe dar, die wir in Angriff genommen haben.

Eingeg. am 31. Mai 1950.

[A 292]

<sup>36)</sup> W. Klemm u. H. Kilian, Z. anorg. Chem. 241, 93 [1939].

## Über den halbgebrannten Dolomit

Von Dr. habil. W. NOLL, Anorg.-wiss. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Es wird berichtet über Untersuchungen der thermischen Dissoziation des Dolomites mit Hilfe einer Thermoanalyse und über Eigenschaften der Dissoziationsprodukte, die u. a. durch das elektronenmikroskopische Bild charakterisiert werden. Einige Eigentümlichkeiten des Gitterzerfalls werden zu deuten versucht. Der halbgebrannte Dolomit läßt sich vorzüglich statt kaustisch gebrannten Magnesites zur Herstellung von Baustoffen (z. B. Leichtbauplatten) verwenden. Er ist auch für Zwecke der Wasserreinigung geeignet (Akdotit).

Magnesite, die wichtigsten Rohstoffe der auf Mg-reiche Ausgangsmaterialien angewiesenen Industrien, gehören zu den mehr intensiv als extensiv verbreiteten Rohstoffen. Auch Deutschland mangelt es an technisch nutzbaren Magnesitvorkommen. So sind zahlreich die Versuche und Bestrebungen, auch andere Magnesium enthaltende Rohstoffe technisch nutzbar zu machen. Unter diesen steht wegen seiner allgemeineren Verbreitung und leichten Aufschließbarkeit Dolomit an erster Stelle. Dolomit ist nicht nur zur Gewinnung von Magnesiumoxyden, basischen Magnesiumcarbonaten usf. geeignet, sondern hat auch in total gebrannter Form (Gemisch von  $\text{MgO} + \text{CaO}$ ) sowie in Form des sog. halbgebrannten Dolomites (Gemisch von  $\text{MgO} + \text{CaCO}_3$ ) technische Bedeutung gewonnen.

In der letzteren Form, mit der sich die folgenden Ausführungen befassen, entwickelt dieser Rohstoff ganz besondere, denen

des gebrannten Magnesites teilweise überlegene Eigenschaften, die, wie zu zeigen sein wird, mit der Form, insbes. dem Zerteilungsgrad zusammenhängen, in dem sich  $\text{MgO}$  und  $\text{CaCO}_3$  beim „Halbbrennen“ entwickeln.

Die Untersuchungen zeigen dies am Beispiel eines Zechstein-dolomites der am Südrand des Harzes gelegenen Vorkommen. Dieser Dolomit wird von den Harzer Dolomitwerken, Scharzfeld (Südharz), verarbeitet und derzeit sowohl in halbgebrannter wie in kaustisch gebrannter Form, ferner als „Dolomithydrat“ hergestellt und vertrieben.

Die Zusammensetzung des Dolomites entspricht – abgesehen von Verunreinigungen an  $\text{SiO}_2$  und Sesquioxiden – sehr nahe der Idealzusammensetzung des Dolomites  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ . Eine von uns verwendete Probe hatte die folgende Zusammensetzung mit einem Atomverhältnis  $\text{Mg}/\text{Ca} = 0,95$  (1), der die