

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

70. Jahrgang · Nr. 15 · Seite 451–482 · 7. August 1958

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Die Chemie wässriger Metallsalzlösungen

Von Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH

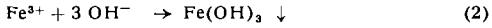
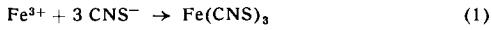
Laboratorium für anorganische Chemie der E. T. H. Zürich

Die Reaktionen der wässrigen Metallsalzlösungen bestehen, abgesehen von Redox-Reaktionen, im Ersatz der Wassermoleküle der Aquo-Komplexe durch andere Liganden. Die Aufklärung der Assoziate gelingt durch Bestimmung der Ionengleichgewichte, wobei die ionale Stärke mit Hilfe eines Inertelektrolyten konstant gehalten wird. Mit vernetzenden Liganden (OH^- und S^{2-}) entstehen polynukleare Komplexe und Niederschläge im Gleichgewicht mit mononuklearen Komplexen in der Lösung, deren Stabilität mit Hilfe radioaktiver Indikatoren gemessen werden kann. Die Koordinationstendenz einzelner Gruppen wurde am Beispiel der Imino-diacetate untersucht. Universelle Komplexbildner sind solche mit Sauerstoff als Ligandatom und Fluor-Ion, selektiv verhalten sich die schweren Halogen-Ionen sowie Komplexbildner mit S, N und C. Die Entstehung von polynuklearen Komplexen und Fällungen wird erläutert.

Die Chemie der wässrigen Metallsalzlösungen, deren Tatsachen der qualitativen und quantitativen anorganischen Analyse zugrunde liegen, war als Forschungsgebiet lange vernachlässigt worden. Dies änderte sich nach 1940, seit man die Aufklärung selbst sehr komplizierter Ionengleichgewichte erlernte und systematisch untersuchen kann, welche Teilchen in wässrigen Metallsalz-Lösungen tatsächlich vorhanden sind. Starke Impulse gab die Reaktionschemie, die immer neue Trennverfahren für schwere Elemente verlangt. Ferner spielen bei enzymatischen Prozessen Metallionen eine äußerst wichtige Rolle, die nur durch genaue Kenntnis ihres Verhaltens verstanden werden kann.

1. Formulierung

Seit Arrhenius ist man allmählich dazu übergegangen, die Reaktionen in Metallsalz-Lösungen ionisch zu formulieren. Man wählte z. B. für die Rhodaneisen-Reaktion und die Ausfällung von Eisenhydroxyd die Schreibweise (1) und (2):



Damit wollte man zum Ausdruck bringen, daß auch die Schwermetallverbindungen Salze sind, die in Lösung weitgehend (Arrhenius) oder vollständig (Debye-Hückel) in Ionenform vorliegen. Die Formulierungen (1) und (2) machen es auch verständlich, daß es sich um allgemeine Nachweisreaktionen für Eisen handelt, daß man also von irgendeiner Eisen-Verbindung ausgehen kann.

Eine genauere Beobachtung z. B. der Faränderungen während der Reaktionen zeigt aber sofort, daß mit diesen einfachen Formulierungen etwas nicht stimmen kann. Einmal sind die Lösungen verschiedener Eisensalze, ebenso wie die festen Salze selbst, ja keineswegs gleichartig gefärbt und können also auch nicht ein und dasselbe Teilchen enthalten. Eisenalaun und Eisenperchlorat-hydrat sind ganz schwach violette Salze, die sich in Wasser braun lösen. Zusatz von etwas HClO_4 , H_2SO_4 oder H_3PO_4 läßt die Lösungen dann völlig farblos werden. In den sauren Lösungen liegt der praktisch farblose Aquo-Komplex des Eisens im Gleichgewicht mit dem braunen Hydroxo-

Komplex FeOH^{2+} vor. Farblos sind auch die Fluoro-, Sulfato- und Phosphato-Komplexe des Eisens. Die gelbe Farbe der üblichen Eisenchlorid-Lösungen röhrt von Chloro-Komplexen her, vornehmlich den Teilchen FeCl_2^+ und FeCl_2^{2+} . Zusatz von Bromid führt zu den roten Bromo-Komplexen. Fügen wir Rhodanid hinzu, so entstehen je nach dessen Konzentration verschiedene Farbtönungen, weil eine ganze Serie von Komplexen entsteht, vom gelben 1:1-Komplex FeCNS^{2+} bis zum violett-roten 1:6-Komplex $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$. Auch die Fällung des schwerlöslichen Eisenhydroxydes führt über eine Reihe von Zwischenstufen. Neben dem Hydroxo-Komplex¹⁾ FeOH^{2+} ist dessen diamagnetisches Dimeres²⁾ $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ nachgewiesen worden, offenbar der erste einer langen Serie polynuklearer Komplexe, deren Zusammensetzung beim Übergang von $p_{\text{H}} 2$ zu 5 immer komplizierter wird, bis wir schließlich das endlose Netzwerk der schwerlöslichen Fällung erreichen, die man in nicht gealtertem Zustand mit einem röntgenamorphen organischen Hochpolymeren vergleichen kann.

Formulierungen wie (1) und (2) sind also zum mindesten sehr ungenau, was stark dazu beigetragen hat, die Probleme wässriger Metallsalzlösungen zu verkennen. Neben den einfachen, solvatisierten Metallionen kommen fast stets ganze Serien von Komplexen in den Lösungen vor. Weil es deren so viele gibt, ist es zweckmäßiger, diese als Assoziationsprodukte weniger einfacher Ionen zu beschreiben als umgekehrt die einfachen Ionen als Dissoziationsprodukte der Komplexe. Das ist auch der Grund, weshalb man bei der quantitativen Beschreibung der Verhältnisse heute allgemein Assoziationskonstanten an Stelle der früher üblichen Dissoziationskonstanten der Komplexe verwendet.

2. Das Metallion als valenzchemischer Begriff

Wenn wir von Metallionen reden, so dürfen wir nie vergessen, daß es sich dabei niemals um nackte Ionen handelt, wie sie bei der Aufnahme von Spektren im elektrischen Funken oder Flammenbogen vorkommen. Die Metallionen

¹⁾ B. O. A. Hedström, Ark. Kemi 6, 1 [1953].

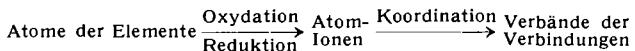
²⁾ L. N. Mulay u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 76, 6207 [1954], 77, 2693 [1955].

stecken für den Chemiker stets in ihren Koordinationsphären, entweder innerhalb kleiner Molekülen und Komplex-Ionen oder innerhalb der endlosen Gitterverbände. Der Ausdruck Metallion ist deshalb eigentlich eine Abstraktion und ein Begriff des anorganischen Valenzschemas.

Valenzschemata nennen wir die empirischen Regeln, die es dem Chemiker erlauben sollen, aus den Elementen deren Verbindungen abzuleiten. Das Auffinden zweckmäßiger Valenzschemata ist für die Entwicklung der Chemie jeweils von sehr viel größerer Bedeutung gewesen als alle Theorien über die physikalische Natur der Valenzkräfte, die stets den Charakter von Interpretationen der Valenzregeln haben. Es gibt zwei große Revolutionen, die beide durch die Entdeckung solcher Ordnungsschemata hervorgerufen worden sind, nämlich die Schaffung der klassischen Valenzlehre vor etwa 100 Jahren und die Wernersche Koordinationslehre. Das erste dieser Schemata ist zweckmäßig für die Organische Chemie und das zweite für die Chemie der Metalle. In beiden Fällen hat die Entdeckung das betreffende Gebiet sprunghaft anwachsen lassen.

Auch die chemischen Valenzschemata verwenden Atomvorstellungen. Es ist aber ihr charakteristisches Merkmal, daß es sich im Gegensatz zu physikalischen Atommodellen dabei lediglich um Hilfsmittel handelt, mit denen ein Prinzip zum Ausdruck gebracht werden soll. Bei der klassischen Valenzlehre besteht das Prinzip in der Möglichkeit, die Atome zu Molekelverbänden zu verknüpfen, wobei jedem Atom eine charakteristische Zahl von Haftstellen zukommt. Wie man sich diese Haftstellen bildlich vorstellt³⁾, als Austulpungen (*Kekulé*), Haftflächen (*Wurtz*), Haken (*Couper*) usw. ist völlig belanglos. Heute glauben wir sie als nur mit einem einzelnen Elektron besetzte Orbitale physikalisch interpretieren zu können.

Die Wernersche Koordinationslehre arbeitet mit den Begriffen der Haupt- und Nebervalenzzahl und unterscheidet Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen. Es ist aber einfacher, ein anderes Schema anzuwenden, um die Verbindungen der Metalle abzuleiten: Man bildet aus den Atomen der Elemente durch Elektronenübertragung (Oxydation, Reduktion) vorerst Atom-Ionen und setzt erst diese zu den Verbänden zusammen (Koordination):



Dieses einfachere Schema ist unter dem Einfluß der Arbeiten *Kossels*⁴⁾ entstanden, der postulierte, daß die Zusammenlagerung der Atomionen zu den Komplexionen und Kristallgittern rein elektrostatisch bedingt sei. Danach wäre die Verbindungsbildung mit der Elektronenübertragung im wesentlichen abgeschlossen und die Koordination ein Phänomen mehr sekundärer Bedeutung, dessen Ursache wir mit dem *Coulombschen* Gesetz im Prinzip schon beherrschten würden.

In der Tat kann man die Metallverbindungen lückenlos ableiten, wenn man sich schematisch zuerst Atomionen gebildet denkt und erst aus diesen durch Anlagerung der Liganden an die metallischen Zentralionen die Verbände bildet. Das Schema dient deshalb auch als Grundlage der anorganischen Nomenklatur. Doch stellt dieser Erfolg keineswegs einen Beweis für *Kossels* Ansicht dar, daß die Verbände ausschließlich elektrovalenter^{4a)} zusammengehalten

³⁾ F. Ephraim: Chemische Valenz- und Bindungslehre, Akad. Verlagsges., Leipzig 1928.

⁴⁾ W. Kossel, Ann. Physik 49, 229 [1916].

^{4a)} Unter Elektrovalenz sei die Vorstellung der Wirkung einfacher Coulomb-Kräfte zwischen den sonst als voneinander unabhängig gedachten Atom-Ionen verstanden, also die „primitive“ elektrostatische Behandlung der Bindungskräfte, bei der die Quantentheorie nicht berücksichtigt wird (s. z. B. van Arkel u. de Boer: Chem. Bindung als elektrostatische Erscheinung, Verlag Hirzel, Leipzig 1931).

seien. Es handelt sich lediglich um ein Schema, und zwar enthält dieses alle wesentlichen Prinzipien der Wernerschen Koordinationslehre. Diese bestehen darin, daß für die Regelung der Stöchiometrie und der Struktur voneinander unabhängige Begriffe gewählt werden. Bei Werner regelt die Hauptvalenzzahl die Stöchiometrie. Im neuen Schema ist die stöchiometrische Wertigkeit eine Ladungszahl⁵⁾, und das ist deshalb besonders zweckmäßig, weil mit der Ladung noch keinerlei Aussage über die Struktur gemacht wird. Es muß ja lediglich verlangt werden, daß innerhalb des Molekel- oder Kristallverbandes oder unabhängig vom Metallion in der Lösung noch Gegenionen vorhanden sind. Diese brauchen keineswegs mit dem Atom verknüpft zu sein, dessen Ladung mit der Wertigkeit angegeben wird (z. B. bei Werners Einlagerungsverbindungen). Die Struktur wird erst durch die Koordinationszahl bestimmt, mit welchen und wievielen Ligandatomen das fragliche Metallion tatsächlich verknüpft ist. Die *Kosselsche* Betrachtungsweise, lediglich als Schema benutzt, führt also zu demselben Ergebnis wie Werners Schema. Die großen Erfolge der präparativen Komplexchemie sind denn auch tatsächlich durch die grundlegenden Arbeiten Werners und nicht durch die elektrostatische Theorie *Kossels* ausgelöst worden.

Unter den Metallionen sollen im folgenden die positiven Atomionen des genannten anorganischen Valenzschemas verstanden werden, das wir aber keineswegs elektrovalent^{4a)} zu interpretieren brauchen. Die enormen elektrischen Felder zwischen Zentralion und Liganden sind natürlich sehr wichtig; man kann ihre Auswirkung, besonders in einem polarisierbaren Medium wie Wasser, aber nicht sicher voraussagen. Die Coulomb-Kräfte können, wie es die Kristalfeldtheorie lehrt, zudem innerhalb des Metallions zur Aufhebung der Entartung der verschiedenen Elektronenzustände führen, so daß es zu Elektronen-Umguppierungen kommen kann, verbunden mit zusätzlichen Bindungskräften nichtelektrovalenter^{4a)} Art. Daneben gibt es aber sicher auch Kovalenz, d. h. es kommt zur Überlappung der Orbitale des Metallions mit denen der Liganden und zur Ausbildung richtiger Elektronenpaarbindungen. Die Leistungsfähigkeit der nur mit elektrostatischen Feldern operierenden Kristalfeldtheorie zur Interpretation der Spektren der Komplexe⁶⁾ der Übergangsmetalle ist keineswegs ein Argument gegen die Anwesenheit von Kovalenz⁷⁾. Die charakteristischen Merkmale kovalenter Bindungen können in der Tat sehr oft beobachtet werden, wie die Anwesenheit einer Aktivierungsenergie bei der Koordination (langsame Komplexbildung und -zerfall) und nicht elektrovalenter^{4a)} erklärliche gerichtete Bindungen bei quadratischer Anordnung der Liganden, bei verzerrten Tetraedern und Oktaedern, tetragonalen Pyramiden usw.⁸⁾.

3. Gitterenergie

Wenn man von der Bedeutung nichtelektrovalenter Kräfte bei der Koordination überzeugt ist, erscheinen viele Überlegungen, welche die anorganische Chemie der 20er Jahre kennzeichnen, als Wunschedenken. Dazu gehört z. B. die Berechnung der Gitter- und Solvatationsenergien nach Born. Besonders bei den Kationen der B-Metalle und Übergangsmetalle müssen solche Berechnungen auf rein elektrovalenter Basis Zahlen liefern, deren Bedeutung höchst zweifelhaft ist. Bei den Metallhalogeniden kann man

⁵⁾ F. Seel, Z. Naturforsch. 7b, 482 [1952].

⁶⁾ H. Hartmann, ebenda 6a, 751 [1951]; H. Hartmann u. Mitarb., Z. physik. Chem. 197, 116 [1951]; C. Klixbüll, Jørgensen, Report to the Xth Solvay Council, May 1956.

⁷⁾ L. E. Orgel u. J. S. Griffith, Quart. Rev. (chem. Soc., London) XI, 381 [1957].

⁸⁾ R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, ebenda XI, 339 [1957].

wegen der Kenntnis der Elektroaffinität der Halogene die Gitterenergie auch mit Hilfe des *Haberschen Kreisprozesses* erhalten, und es ist in der Tat gezeigt worden, daß diese sog. „experimentelle Gitterenergie“ oft wesentlich größer ist als die elektrovalent nach *Born* berechnete⁹⁾. Die Differenzen betragen manchmal 100 Cal und mehr, also etwa doppelt so viel wie die molare Verbrennungswärme des Wasserstoffs. Der Unterschied ist besonders groß bei den Halogeniden mit Cadmiumjodid-Struktur. Schon deren eigentümlicher Bau läßt vermuten, daß der Kristallverband dabei nicht einfach durch Coulomb-Kräfte zusammengehalten wird, worauf in den letzten Jahren auch *Krebs*¹⁰⁾ aufmerksam gemacht hat.

Man ist wieder sehr skeptisch geworden, Voraussagen darüber machen zu können, was bei der Koordination tatsächlich passiert. Die Koordination der Metallionen erscheint uns heute vielmehr wieder als faszinierendes Forschungsgebiet, in welchem man immer wieder Überraschendes findet. Diese neue Einstellung hat Wesentliches zur Renaissance der anorganischen Chemie beigetragen.

4. Aquo-Komplexe und Solvataionen

Zu den Methoden der Untersuchung des Koordinationsvermögens gehört auch das Studium der wässrigen Lösungen der Metallverbindungen. Wir gehen dabei von den Aquo-Komplexen aus, wobei die Wassermolekel ein überaus fest sitzender Ligand ist. Es ist eine Binsenwahrheit, daß alle Ionen in Lösung solvatisiert sind, man macht sich aber oft eine falsche Vorstellung über die Bedeutung des koordinativ gebundenen Wassermantels. Die Hydrationsenergien, die man als Differenz von experimenteller Gitterenergie und Lösungswärme erhalten kann¹¹⁾, betragen für die Alkali-Ionen etwa 100 kcal, für zweiwertige Kationen 400–600 kcal und für Ionen dreiwertiger Metalle 800–1300 kcal. Wenn man ihre Größe vergleicht mit den Energien der Bindungen H–H (103 kcal), C–C (59 kcal), C–H (87 kcal), O–H (110 kcal) usw., so erkennt man, daß man einen unverzeihlichen Fehler begeht, wenn man bei Metallreaktionen in wässriger Lösung das Wasser als Koordinationspartner vergißt, obschon man es bei der Formulierung der Teilchen gewöhnlich wegläßt. Das „wässrige“ Metallkation ist etwas völlig anderes als das nackte Metallion.

Auch die festen Metallsalzhydrate sind natürlich Aquo-Komplexe, und wenn man aus diesen das Wasser entfernt, so muß es zu einer Umgruppierung des Gitters kommen, weil man das Metallion dabei zwingt, mit dem Salzanion als Ligand vorlieb zu nehmen. Bei Halogeniden und Sulfaten macht das keine Schwierigkeiten. Bei den Perchloraten müssen aber interessante Erscheinungen auftreten, da das Ion ClO_4^- unter allen Anionen am wenigsten leicht koordiniert. In der Tat sind sogar die wasserfreien Erdalkaliperchlorate Wasserentziehungsmittel von der Stärke des Phosphorperoxyds und lösen sich reichlich in Äther, da dessen Molekel dem Anion als Koordinationspartner vorgezogen wird. Von den Schwermetallperchloraten kennt man nur diejenigen von Tl, Pb, Cd und Ag in wasserfreiem Zustande. Die anderen kann man wahrscheinlich überhaupt nicht wasserfrei herstellen. Trocknungsversuche¹²⁾ haben ergeben, daß das Hexahydrat $\{\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}\}$ im Hochvakuum über das Tetra- in das Dihydrat übergeht, welches dann bei 100 °C und 10^{-4} Torr Perchlorsäure verliert, wobei ein basisches Salz zurückbleibt.

⁹⁾ D. F. C. Morris, J. inorg. nuclear Chem. 4, 1 [1957].

¹⁰⁾ H. Krebs, Z. Elektrochem. 61, 925 [1957].

¹¹⁾ J. D. Bernal u. R. H. Fowler, J. chem. Physics 7, 515 [1933].

¹²⁾ R. Kolb, Dissert., Universität Zürich 1957.

Analog ist es bei andern Perchloraten mehrwertiger Metalle. Das zeigt mit besonderer Eindringlichkeit, daß es keine „nackten“ Metallkationen gibt, sondern daß wir diesen stets einen Koordinationspartner zur Verfügung stellen müssen. Wasserfreies Nickelperchlorat in Äther läßt sich zum Beispiel erzeugen¹²⁾.

5. Inerte und labile Komplexe

In wässriger Lösung besteht die Chemie der Metallionen, von Reduktions- und Oxydationsprozessen abgesehen, ausschließlich im Ersatz der Wassermoleküle der Aquo-Komplexe durch andere Liganden. Was sich dabei abspielt, ist schon seit Jahrzehnten mit Hilfe präparativer Methoden untersucht worden. Die unzähligen Verbindungen höherer Ordnung, die *Jørgensen, Werner, Pfeiffer, Weinland, Rosenheim* und andere aus wässrigen Lösungen auskristallisierten konnten, haben dann auch zur Aufstellung der Koordinationslehre geführt.

Trotz der großartigen Leistungen der präparativen Komplexchemie wird aber ein vollständiger Überblick über das Geschehen in wässrigen Metallsalzlösungen mit präparativen Methoden nicht erreicht. Der Grund liegt in der außerordentlichen Geschwindigkeit der meisten Reaktionen dieser Art. Um ein in der Lösung vorhandenes Teilchen mit einem Präparat abscheiden zu können, z. B. ein Komplexion in einem kristallisierten Komplexsalz, genügt sehr oft seine thermodynamische Stabilität nicht, sondern das Teilchen muß vor allem eine gewisse Inertheit besitzen. Mit der Zerfalls- und damit auch der Bildungsreaktion muß eine Aktivierungsenergie verknüpft sein, wie sie für organische Verbindungen besonders typisch ist. Eine derartige Inertheit ist nur den Komplexen einer kleinen Zahl von Metallkationen eigen, die deshalb auch in der klassischen, präparativen Komplexchemie eine dominierende Stellung einnehmen, nämlich Cr^{III} , Co^{III} , Pt^{II} , Pt^{IV} und noch einige andere aus der Gruppe der Platin-Metalle. Bei der überwiegenden Mehrzahl der Metallionen verläuft demgegenüber die Substitution von Liganden außerordentlich rasch.

Dies hat zu der Aussage geführt, daß Ionenreaktionen überhaupt immer sehr rasch seien, was in dieser Allgemeinheit nicht zutrifft, da das Vorhandensein einer Aktivierungsenergie natürlich prinzipiell nichts zu tun hat damit, ob die reagierenden Partikeln geladen oder ungeladen sind. In der Tat gibt es ja langsame Komplexbildungsreaktionen. Im allgemeinen ist aber die hohe Geschwindigkeit der Vorgänge ein charakteristisches Merkmal der Metalchemie und der anorganischen Chemie überhaupt. Sie dürfte damit zusammenhängen, daß rund um ein Metallkation eine Reihe äußerer unbesetzter Orbitale vorhanden sind, mit denen ein neuer Ligand zunächst eingefangen werden kann. Erst in einem zweiten Schritt findet dann eine Elektronenumgruppierung unter Ersatz des alten Liganden durch den neuen statt.

Hier ist der häufigen Auffassung entgegenzutreten, wonach labile Komplexe, solche mit hohen Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten, auch immer thermodynamisch unstabile und deshalb weniger wichtige Komplexe seien. Die Chloro-Komplexe des Eisens FeCl_2^+ und FeCl_3^+ haben etwas höhere Stabilitätskonstanten als die entsprechenden Komplexe des Chroms CrCl_2^+ und CrCl_3^+ . Während aber die Existenz der ersten nur durch die Aufklärung der entsprechenden Ionengleichgewichte bewiesen werden konnte, sind die Chlorochrom-Komplexe schon ein halbes Jahrhundert bekannt. Die inerten Chrom-Komplexe kann man im grünen und stahlgrauen Chrom(III)-chlorid-hydrat

präparativ fassen, von denen das erstere das Dichlortetraaquochrom-Ion und das zweite das Chloro-penta aquochrom-Ion enthält, die leicht vom rötlich-blauen Salz, nämlich dem Hexaaquochlorid, zu unterscheiden sind¹³⁾. Die Inertheit erlaubt es auch, die Struktur durch Leitfähigkeitsmessungen aufzuklären und zu zeigen, daß die drei Salze nur eines, bzw. zwei und beim violetten Salze alle drei Chlor-Atome als Ionen abspalten.

Inertheit und thermodynamische Stabilität haben offensichtlich wenig miteinander zu tun¹⁴⁾. Die Cyano-Komplexe des Silbers und Quecksilbers $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ haben Stabilitätskonstanten von 10^{21} bzw. 10^{36} . Trotz dieser sehr großen Stabilität bilden sie sich augenblicklich, wenn man das Metallion mit Cyanid zusammengibt, und sie zerfallen auch ebenso rasch, wenn das Metallion oder das Ligandenion durch irgend eine Reaktion wieder entfernt werden. Die große Mobilität der Reaktionen mit Ag und Hg macht diese beiden Metalle zu Elektroden, an denen sich die Potentiale rasch einstellen und die deshalb gerne als Bezugselektroden verwendet werden. Sehr rasch sind auch alle Reaktionen mit Kupfer. Beim Chrom^{III} und Kobalt^{III} benötigen die Komplexreaktionen andererseits gewöhnlich mehrere Stunden, um völlig abzulaufen, obschon die Stabilitätskonstanten ihrer Komplexe nicht extrem hoch sind. Weniger ausgeprägt, aber noch deutlich inert sind auch die Systeme mit Nickel^{II} und Aluminium¹⁵⁾. Letzteres ist bemerkenswert, da es sich um ein Kation mit Edelgaskonfiguration handelt. Die Inertheit der Chrom- und Nickel-Systeme dürfte mit der Passivität gegen Oxydation, die diese beiden Elemente im metallischen Zustand zeigen, in Zusammenhang stehen.

Deutlich ist auch der Zusammenhang der Geschwindigkeit der Komplexreaktionen mit dem Verhalten der wasserfreien Verbindungen. Wasserfreies CrCl_3 bildet pfirsichblütenfarbene Blättchen, die sich nur äußerst langsam in Wasser lösen, weil dieser Vorgang, der für das Chromion einen Ersatz von Cl^- als Ligand durch H_2O bedeutet, wie alle Komplexreaktionen am Chrom, Zeit benötigt. Genauso wie jede Komplexbildung des Chroms in homogener Lösung, so wird auch die Auflösung des wasserfreien Chromchlorides durch eine Spur von Chrom(II)-Salz enorm beschleunigt. Diese Gemeinsamkeit des Katalysators zeigt mit besonderer Deutlichkeit, daß es sich um analoge Reaktionen handelt und das wasserfreie Chromchlorid deshalb nicht nur formal (*Pfeiffer, Niggli*)¹⁶⁾, sondern auch in Bezug auf die Natur der den Zusammenhalt seines Gitters bewirkenden Kräfte ein polynuclearer Chlorkomplex ist. Es gibt noch weitere derartige Analogien zwischen Lösungsreaktionen und homogener Komplexbildung. So löst sich auch das gelbe Blättchen bildende wasserfreie Nickelchlorid sehr langsam in Wasser, entsprechend der Inertheit des Nickelions gegenüber Eingriffen in seine Koordinationsphäre. Demgegenüber löst sich das tiefbraune, wasserfreie CuCl_2 momentan in Wasser, entsprechend der großen Geschwindigkeit aller Komplexreaktionen mit dem Kupfer(II)-Ion. Alle binären Verbindungen der mehrwertigen Metalle, also die wasserfreien Halogenide, Oxyde, Sulfide usw. sind wohl ihrer Natur nach Koordinationsverbindungen, und es ist deshalb irreführend, sie als Salze zu bezeichnen. Das hat zur Konsequenz, daß sowohl viele Lösungsprozesse als auch Fällungsreaktionen, z. B. die Fällung schwerlöslicher Oxyde, Hydroxyde, Halogenide, Sulfide, Carbonate, Phosphate usw., zu den Komplexreaktionen zu zählen sind.

¹³⁾ N. Bjerrum, Z. anorg. Chem. 63, 140 [1909].

¹⁴⁾ H. Taube, Chem. Reviews 50, 69 [1952].

¹⁵⁾ C. Brossel, Acta chem. scand. 6, 910 [1952].

¹⁶⁾ W. Hückel: Anorganische Strukturlehre, Enke-Verlag, Stuttgart 1948.

6. Messende Komplexchemie

Die große Mobilität der Reaktionen der meisten Metallionen macht besondere Untersuchungsmethoden notwendig. Da die Herstellung von Präparaten nur eine unvollständige Kenntnis der vorhandenen Assoziate zu geben vermag, ist es notwendig, diese in der Lösung selbst nachzuweisen. Die allgemeinste Methode hierzu besteht in der Aufklärung der diesbezüglichen Ionengleichgewichte. Solche Messungen sind schon zu Beginn dieses Jahrhunderts begonnen worden, z. B. von Bodländer¹⁷⁾ und Abegg. Das Interesse daran ist aber dann wieder eingeschlafen, vielleicht unter dem Einfluß der Debye-Hückelschen Theorie der Elektrolyte, die den Verdacht weckte, viele der Assoziate könnten durch die interionischen Kräfte vorgetäuscht sein, was ja bei den sog. Salzmolekülen, die in der Theorie von Arrhenius noch auftreten, in der Tat der Fall ist. Es war notwendig, sich über die Auswirkungen der interionischen Kräfte Rechenschaft zu geben, um zu lernen, wie man durch Aufrechterhaltung einer konstanten ionalen Stärke die Störung durch diese Kräfte ausschalten kann¹⁸⁾. Weiter war die Entwicklung der Glaselektrode, mit der man den p_{H} -Wert in Lösungen beliebiger Zusammensetzung ermitteln kann, eine wichtige Voraussetzung für das Aufblühen der sog. messenden Komplexchemie. Seit 10–15 Jahren findet man in jedem Heft der Scand. chim. Acta, des J. Amer. chem. Soc. und in andern Zeitschriften Arbeiten über die Aufklärung von Metallkomplexbildungen in Lösung.

Es handelt sich dabei durchaus um eine Aufgabe des Chemikers und nicht eine solche des Physikochemikers. Genau wie der klassische präparative Komplexchemiker interessieren wir uns für die Frage der Koordinationstendenz der Metalle, in erster Linie einmal für die Zusammensetzung der Ionenassoziate, und dann für ihre Stabilität. Ein möglichst exakter Wert der Stabilitätskonstante ist eigentlich weniger wichtig. So verzichtet man z. B. meist darauf, die sog. thermodynamische Konstante zu bestimmen, indem man die Messungen nicht in möglichst verdünnter Lösung ausführt, um dann auf umendliche Verdünnung extrapoliieren zu können¹⁹⁾. Man arbeitet vielmehr in der verhältnismäßig konzentrierten Lösung eines Inertelektryten, wie Natriumperchlorat, um die ionale Stärke konstant zu halten. Dadurch wird die Sicherheit der Bestimmung ganz enorm gesteigert und oft überhaupt erst ermöglicht. Man erhält dann nicht die Aktivitäts-, sondern eine Konzentrationskonstante, und es muß einmal gesagt werden, daß auch eine solche eine richtige Gleichgewichtskonstante ist, mit einer strengen thermodynamischen Bedeutung. Der ganze Unterschied gegenüber der sog. thermodynamischen Konstanten besteht darin, daß die damit verbundene freie Enthalpie der Bildung der betreffenden Partikel nicht für reines Wasser, sondern eben für jene Salzlösung des Inertelektryten gilt, die man als Lösungsmittel gewählt hat. Die Chemie des untersuchten Metallions ist durch die Anwesenheit des Inertelektryten aber sicherlich kaum eine wesentlich andere geworden. Und diese Chemie gilt es zu erforschen. Der Verzicht auf die nur so mühsam erhaltlichen sog. thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten wird dabei durch die Einfachheit der Bestimmungen und die Sicherheit der Resultate mehr als aufgewogen.

Obwohl man eigentlich keinen Wert auf besonders genaue Zahlenwerte der Stabilitätskonstanten legt, muß man oft sehr genau messen. Liederlichkeit z. B. in der Konstant-

¹⁷⁾ R. Abegg u. G. Bodländer, Z. anorg. Chem. 39, 330 [1904]; Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3933 [1903].

¹⁸⁾ I. N. Brönsted, Z. physik. Chem. 103, 307 [1923]; Trans. Faraday Soc. 23, 429 [1927].

¹⁹⁾ H. S. Harned u. B. B. Owen: Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, New York 1950.

haltung der Phasengrenzpotentiale der verwendeten galvanischen Zellen kann sich furchtbar rächen, denn sie kann zu einem völlig falschen Bilde führen. Man bekommt dann nicht nur unsichere Zahlenwerte, sondern auch Unsicherheit in Bezug auf die Zusammensetzung der anwesenden Komplexe, deren Stabilität man ermitteln will. Das gilt vor allem für schwache, lose Assoziate und bei der Untersuchung polynuklearer Komplexe.

Gegen die Forderung, äußerst kritisch zu sein, die Messungen über einen möglichst weiten Konzentrationsbereich auszuführen und die erhaltenen Resultate wenn möglich mit einer andern Methode zu überprüfen, wird leider oft schwer gesündigt²⁰⁾. Das kann jeder wahrnehmen, der einmal versucht, eine Zusammenstellung der Ergebnisse verschiedener Autoren zu machen²¹⁾. Dabei verfügen wir heute über so sauber reversible Elektrodensysteme und so gute Spektralphotometer, daß man mit kritischem Sinn und etwas Mühe auch sehr komplizierte Ionengleichgewichte mit Sicherheit aufklären kann. Die derart in Lösung nachgewiesenen Teilchen sind nicht weniger sicher existent als Moleküle und Ionen in sauber kristallisierten Präparaten. Mit größeren Unsicherheiten müssen wir erst rechnen, wenn polynukleare Komplexe im Spiel sind²²⁾.

7. Ligandatome und Liganden

Liganden, welche sich nur an ein einziges individuelles Metallion anlagern, bilden mononukleare und solche, welche sich an zwei oder mehrere Metallionen anlagern auch polynukleare Komplexe, die bis zu weitgehender Vernetzung und Niederschlagsbildung führen kann. Einzähnige Liganden, wie NH₃, können nur mononukleare Komplexe bilden, während bei den zwei- und mehrzähligen Liganden Chelatliganden einerseits und vernetzende Liganden anderseits unterschieden werden können. Die erstenen, wie Äthylendiamin und Oxalat, besetzen zwei oder mehrere Koordinationsstellen an einem einzelnen individuellen Metallion unter Ausbildung von Chelatringen und die letzteren, wie Hydrazin²³⁾, OH⁻ und S²⁻, besetzen gleichzeitig Koordinationsstellen an zwei oder drei Metallionen, diese derart untereinander verknüpfend. Diejenigen Atome der Liganden, die sich direkt an das Metall anlagern, heißen Ligandatome (vgl. Tabelle 1).

Ligandatome:	C	N	O	F	Elektronegativität	
	P	S	Cl	↑	nimmt zu	
	As	Se	Br	J		
Liganden:						
Halogen: F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻						
Sauerstoff: H ₂ O, HO ⁻ , O ²⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O, R ₂ C=O, R-COO ⁻ , R-N=O						
Schwefel: H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , NCS ⁻ , RSH, RS ⁻ , R ₂ S, R ₂ C=S, R-COS ⁻ , R-CSS ⁻						
Stickstoff: H ₃ N, H ₂ N ⁻ , HN ²⁻ , N ³⁻ , NO ₂ ⁻ , HO-N=CR ₂ , RH ₂ N, R ₂ HN, R ₃ N, R ₂ C=N-R, R-N=N-R						
Kohlenstoff: N≡C ⁻ , O≡C, RN≡C, RC≡C ⁻						

Tabelle 1

Überblick über Liganden und Ligandatome

Bei Halogen als Ligandatom kommen nur die einfachen Halogenionen in Frage. Bei Sauerstoff haben wir das Wasser und seine Entprotonierungsprodukte, dann Carbonat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Sulfat, Perchlorat und organisch

²⁰⁾ L. G. Sillén, Tagung Koordinationsverbindungen, Rom 1957; Spezialband J. inorg. nuclear Chem. 1958.

²¹⁾ J. Bjerrum, G. Schwarzenbach u. L. G. Sillén, Tabellen: Stability Constants of Metalion Complexes, London 1957 und 1958.

²²⁾ F. Graner, A. Olin u. L. G. Sillén, Acta chem. scand. 10, 476 [1956].

²³⁾ G. Schwarzenbach u. A. Zobrist, Helv. chim. Acta 35, 1291 [1952].

gebundenen Sauerstoff, nämlich Alkohol, Alkoholat, Phenolat, Äther, Keton-sauerstoff, Carboxyl-Gruppen sowie den Sauerstoff von Oximen und Nitroso-Verbindungen. Die analogen Gruppen finden wir bei Schwefel als Ligandatom. Die wichtigsten Liganden mit Stickstoff sind Ammoniak und die organischen Amine. Amid, Imid und Nitrid-Ionen dienen nur bei Quecksilber in den verschiedenen Präzipitaten und der Milonschen Base als Liganden²⁴⁾, wie die Kristallstrukturaufklärungen der letzten Jahre zeigten. Nitrit kann sowohl mit dem Sauerstoff (Nitrito-Komplexe) als auch mit dem Stickstoff (Nitro-Komplexe) angelagert werden. Weiter finden wir noch Schiffische Basen, Oxime und Azo-Verbindungen unter den Stickstoff-Donatoren. Als einziger Ligand mit Kohlenstoff als Ligandatom ist in wässriger Lösung das Cyan-Ion zu berücksichtigen. Die Metallcarbonyle sowie die Isonitril- und Alkinyl-Komplexe sind typische Vertreter der Komplexchemie nicht-wässriger Systeme, ebenso wie die Komplexe, bei denen Phosphor, Arsen, Selen und Tellur als Ligandatome dienen.

8. Vergleich der Koordinationstendenzen

Heute kann man die Koordinationstendenz der Metallionen gegenüber den verschiedenen Liganden an Hand der Stabilitätskonstanten der Komplexe, die in einem ziemlich vollständigen Tabellenwerk²¹⁾ gesammelt vorliegen, beurteilen. Natürlich darf man nur wesensgleiche Größen miteinander vergleichen.

Bei mononuklearen Komplexen macht das keine Schwierigkeiten. Die Gleichgewichtslösungen enthalten hier stets eine Serie von Assoziaten MA, MA₂, ..., MA_n und man kann dann etwa die Logarithmen der Bildungskonstanten K₁ der 1:1-Komplexe miteinander vergleichen oder die Logarithmen der Bruttobildungskonstanten β_n, die noch durch n dividiert werden:

$$K_1 = \frac{[MA]}{[M][A]} ; K_n = \frac{[MA_n]}{[MA_{n-1}]^n[A]} ; \\ \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n}$$

log K₁ ist natürlich proportional der freien Enthalpie der Reaktion, bei der eine Wassermolekel aus dem Aquo-Komplex durch A substituiert wird und $\frac{1}{n} \log \beta_n$ proportional einem Durchschnittswert der freien Enthalpie einer solchen Substitutionsreaktion.

Größere Schwierigkeiten entstehen, wenn es sich um vernetzende Liganden handelt, da dann polynukleare Komplexe und Fällungen entstehen, wie es z. B. bei den wichtigen Reagentien OH⁻ und S²⁻ der Fall ist. Je größer die Koordinationstendenz des Metallions gegenüber einem betreffenden Liganden, desto stabiler wird das entsprechende Netzwerk sein und deshalb um so kleiner auch das Löslichkeitsprodukt der Fällung. Bei stöchiometrisch analog zusammengesetzten Niederschlägen (wie z. B. AgCl, AgBr, AgJ oder MnS, FeS, CoS, NiS, CuS), besonders wenn sie vom gleichen Gittertyp sind, kann man deshalb auch Löslichkeitsprodukte miteinander vergleichen. Man kann aber natürlich nicht Löslichkeitsprodukte beliebiger Stoffe miteinander vergleichen und auch nicht Löslichkeitsprodukte mit Komplexbildungskonstanten.

Nun ist es aber so, daß in der über einem Niederschlag stehenden homogenen Lösung fast stets noch mononukleare Komplexe des betreffenden Systems vorhanden sind, und es ist für Vergleichszwecke sehr günstig, diese zu erfassen und deren Stabilität zu messen. So entstehen z. B. bei Zugabe von Alkalihydroxyd zu einem Metallsalz vorerst immer mononukleare Hydroxokomplexe MOH⁻¹, M(OH)₂⁻² usw., deren Stabilität heute vielfach bekannt ist. Analog

²⁴⁾ A. Meuwissen u. G. Weiss, Z. anorg. Chem. 289, 5 [1957].

ist es bei den schwerlöslichen Silberhalogeniden, den schwerlöslichen Metallsulfiden und wohl auch bei den schwerlöslichen Carbonaten, Phosphaten und Oxalaten²⁵). Recht oft löst sich weiter eine schwerlösliche Fällung bei Zugabe eines Überschusses an Fällungsmittel (d. h. des Komplexbildners) wieder auf und dann kann man die Bruttostabilitätskonstante β_n des dabei entstehenden mononuclearen Komplexes bestimmen.

9. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

Zur Untersuchung der mit einem Niederschlag im Gleichgewicht stehenden mononuclearen Komplexe leisten radioactive Indikatoren ausgezeichnete Dienste. So wurde die tatsächliche Löslichkeit des $\{Ag_2S\}$ mit Hilfe des gemischten β - und γ -Strahlers ^{110m}Ag experimentell bestimmt²⁶). Radioaktiv induziertes Silberperchlorat wurde in die Lösung von überschüssigem NaHS eingetragen, das p_H mit Puffersubstanzen auf einem gewünschten Wert gehalten und nach dem Äquilibrieren die in der Lösung verbleibende Radioaktivität gemessen. Diese liefert uns die Totalkonzentration $[Ag]_{tot}$ in der homogenen Lösung, welche unterhalb $p_H = 5$ konstant und von der Größenordnung von 10^{-9} Mol/Liter ist, dann ansteigt, um bei $p_H = 7$ über ein Maximum zu gehen mit $[Ag]_{tot} \approx 10^{-7}$ und bei weiterer Steigerung des p_H -Wertes wieder auf etwa 10^{-8} abzusinken. Demgegenüber beträgt die Konzentration $[Ag]$ des einfachen Silberions bei $p_H = 2$ nur etwa 10^{-15} und sinkt bei steigendem p_H stetig, wie es das Gesetz vom Löslichkeitsprodukt verlangt, so daß bei $p_H = 13$ $[Ag]$ nur noch etwa 10^{-23} beträgt. Man beachte, daß die Löslichkeit $[Ag]_{tot}$ des Silbersulfids bis zu 10^{15} mal größer ist als die Konzentration $[Ag]$, die mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes in der üblichen Art berechnet werden kann. Dieses Produkt trägt seinen Namen also zu Unrecht, da es gar keine Aussage über die tatsächliche Löslichkeit des Niederschlages erlaubt. Das hängt damit zusammen, daß das Silber in der homogenen Lösung praktisch ausschließlich in Form von Komplexen anwesend ist, nämlich AgSH in der sauren Lösung, $Ag(SH)_2^-$ im Neutralgebiet und den Entprotonierungsprodukten dieser Teilchen oberhalb $p_H = 9$, nämlich AgS^- und AgS_2H^{2-} .

Aus der radiometrisch bestimmten Löslichkeit kann man zusammen mit den potentiometrischen Messungen (Silber- und Glaselektrode) die Stabilitätskonstanten dieser mononuclearen Komplexe erhalten²⁷). Sie sind zusammen mit den Resultaten analoger Untersuchungen an den Systemen

Silber/Thioglykol²⁸), Silber/Chlor-Ion²⁹), Silber/Brom-Ion²⁹ und Silber/Jod-Ion³⁰) in Tabelle 2 registriert.

Die Löslichkeitsprodukte von Silbersulfid und Silberthioglykolat kann man nicht miteinander vergleichen, da sie ja verschiedene Dimension: $(Mol/l)^3$ bzw. $(Mol/l)^2$ haben. Für die Beurteilung der Koordinationstendenz von Silber gegenüber dem Schwefel können aber die Stabilitätskonstanten der Komplexe $AgSH$ und $AgSR$ sowie $Ag(SH)_2^-$ und $Ag(SR)_2^-$ dienen und die Zahlen zeigen dabei in der Tat, daß es sich um gleichartige Vorgänge handeln muß, während sich die Löslichkeitsprodukte um den Faktor 10^{30} unterscheiden. Für die drei schweren Halogene zeigen sowohl die Stabilitätskonstanten K_1 der mononuclearen Komplexe als auch die Löslichkeitsprodukte eine Zunahme der Koordinationstendenz in der Reihe Cl^- , Br^- , J^- . Wenn man zudem die Stabilitätskonstanten des Ammin- und des Cyano-Komplexes hinzunimmt, so kommt man zum Schluß, daß die Komplexbildung beim Silber mit abnehmender Elektronegativität des Ligandatoms stark anwächst.

10. Chelatbildner

Die Ligandatome N, O und S kann man in Form organischer Derivate besonders vielfältig untersuchen³¹). Wenn man dazu Chelatbildner wählt, so vereinfachen sich die aufzuklärenden Komplexgleichgewichte, weil die Stabilität der Assoziate zu- und ihre Anzahl abnimmt³²). Die Zunahme der Komplexstabilität (Chelateffekt) röhrt nicht vom Auftreten neuartiger Kräfte her, sondern hängt mit der Zunahme der Bildungswahrscheinlichkeit des Komplexes zusammen³³), so daß fast ausschließlich die Entropieänderung der Reaktion betroffen wird³⁴). Das erklärt den universellen Charakter des Chelateffektes, der besonders groß ist, wenn sich ein 5-gliedriger Ring bildet und etwas kleiner bei einem Chelat-6-Ring ist. Größere Ringe bewirken fast keine Stabilisierung mehr. Die Abnahme der Zahl der im Gleichgewicht zu berücksichtigenden Komplexe röhrt natürlich davon her, daß der Chelatbildner mehrere Koordinationsstellen des Metallions abzusättigen vermag. Zudem rücken die Stabilitätskonstanten des 1:1- und 1:2-Komplexes auseinander, so daß man oft die Bildung des ersteren getrennt untersuchen kann und dabei sehr genaue Zahlen erhält.

Ein Chelatbildner, der sich an fast jedes mehrwertige Metallion anlagent, ist das dreizähnige Imino-diacetat III, welches dem Kation zwei Sauerstoffe und einen Stickstoff als Ligandatome anzubieten vermag. Alle Komplexbildner mit Sauerstoff sind universell Art (s. Abschnitt 11). Stickstoff ist zwar weniger universell als Ligandatom; in jedem Chelatbildner mit mehr als zwei Ligandatomen ist es aber notwendig, einige davon als Brückenglieder der organischen Molekel zu verwenden, da sonst bei der Koordination kondensierte Chelatringe entstehen, die mehr als zwei Atome gemeinsam haben und deshalb sterisch gespannt sind³¹). Dreizähnige Chelatbildner

Ligand: S^{2-} und SH^- , $\mu = 0,1$, $25^\circ C$	Ligand: $HO-CH_2-CH_2-S^{\ominus}$ RS^- , $\mu = 0,1$	
$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$: $pK_1 = 6,83$	$RSH \rightleftharpoons RS^- + H^+$: $pK = 9,48$	
$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$: $pK_2 \approx 15$	$\{AgSR\} \rightleftharpoons Ag^+ + SR^-$: $K_{sp} = 10^{-19,86}$	
$\{Ag_2S\} \rightleftharpoons 2 Ag^+ + S^{2-}$: $K_{sp} \approx 10^{-50}$	$Ag^+ + SR^- \rightleftharpoons AgSR$: $K_1 = 10^{13,2}$	
$H^+ + \{Ag_2S\} \rightleftharpoons 2 Ag^+ + SH^-$: $K'_{sp} = 10^{-35,2}$	$AgSR + SR^- \rightleftharpoons Ag(SR)_2^-$: $K_2 = 10^{4,7}$	
$Ag^+ + HS^- \rightleftharpoons AgSH$: $K_1 = 10^{13,6}$	Ligand: Cl^- , $\mu = 0$, $25^\circ C$	
$HSAg + HS^- \rightleftharpoons Ag(SH)_2^-$: $K_2 = 10^{4,1}$	$\{AgCl\} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$: $K_{sp} = 10^{-9,75}$	
$AgSH \rightleftharpoons AgS^- + H^+$: $pK \approx 8,3$	$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$: $K_1 = 10^{3,36}$	
$Ag(SH)_2^- \rightleftharpoons AgS_2H^{2-} + H^+$: $pK \approx 9,5$	$AgCl + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$: $K_2 = 10^{1,97}$	
$Ag^+ + S^{2-} \rightleftharpoons AgS^-$: $K \approx 10^{20,3}$	Ligand: J^- , $\mu = 4$, $25^\circ C$	
Ligand: Br^- , $\mu = 0$, $25^\circ C$		
$\{AgBr\} \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$: $K_{sp} = 10^{-12,34}$	$\{AgJ\} \rightleftharpoons Ag^+ + J^-$: $K_{sp} = 10^{-16,35}$	
$Ag^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr$: $K_1 = 10^{4,38}$	$Ag^+ + J^- \rightleftharpoons AgJ$: $K_1 = 10^{8,13}$	
$AgBr + Br^- \rightleftharpoons AgBr_2^-$: $K_2 = 10^{2,96}$	$AgJ + J^- \rightleftharpoons AgJ_2^-$: $K_2 = ?$	

Tabelle 2

Stabilitätskonstanten mononucleärer Komplexe. Die Zahlen bedeuten die Gleichgewichtskonstanten des betreffenden Vorganges bei $25^\circ C$ und der angegebenen ionalen Stärke μ . Die Festkörper sind mit den Klammern {} gekennzeichnet

²⁵) C. E. Crouthamel u. D. S. Martin, J. Amer. chem. Soc. 73, 569 [1951].

²⁶) G. Schwarzenbach, O. Gübeli u. H. Züst, Chimia [Zürich] 12, 84 [1958].

²⁷) I. Ledén, Z. physik. Chem. 188 A, 160 [1941].

²⁸) J. H. Jonte u. D. S. Martin, J. Amer. chem. Soc. 74, 2052 [1952].

²⁹) E. Berne u. I. Ledén, Z. Naturforsch. 8a, 719 [1953].

³⁰) I. Ledén u. C. Parck, Acta chem. scand. 10, 535 [1956].

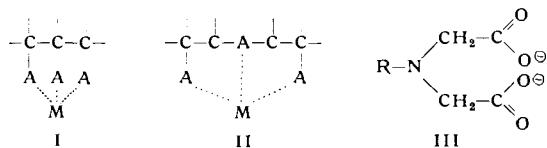
³¹) G. Schwarzenbach, Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Lissabon 1956; Experiencia Suppl. V, 162 [1956].

³²) G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 33, 947 [1950].

³³) G. Schwarzenbach, ebenda 35, 2344 [1952]; F. A. Cotton u. F. E. Harris, J. physic. Chem. 59, 1203 [1955].

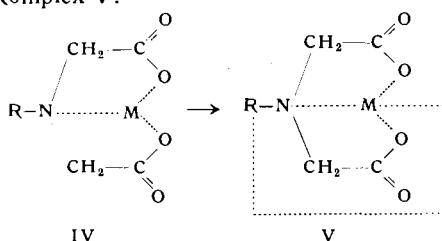
³⁴) C. G. Spike u. R. W. Parry, J. Amer. chem. Soc. 75, 2726, 3770 [1953]; R. G. Charles, ebenda 76, 5854 [1954].

vom Typ II bilden also stabilere Komplexe als solche vom Typ I. Als Ligandatom A, das zugleich Kettenglied ist und zwei Kohlenstoffe zusammenhält, kommt aber nur der dreiwertige Stickstoff in Frage.



Die universelle Komplexbildung der Imino-diacetate haben wir zur Untersuchung der Koordinationstendenz verschiedener Gruppen ausgenutzt, indem wir diese als Substituenten im Rest R der Formel III an das Imino-diacetat anhängten³⁵⁾. Derart sind als Ligand untersucht worden: alkoholisches Hydroxyl ($R = HO-CH_2-CH_2-$), die Äther-Gruppe ($R = CH_3O-CH_2-CH_2-$), die Mercapto-Gruppe und ihr Entprotonierungsprodukt ($R = HS-CH_2-CH_2-$), die Thioäther-Gruppe ($R = CH_3-S-CH_2-CH_2-$), die Amino-Gruppe ($R = NH_2-CH_2-CH_2-$), die Carboxyl-Gruppe ($R = -OOC-CH_2-$), die Carbamid-Gruppe ($R = NH_2-CO-CH_2-$) und die o-Phenolat-Gruppe ($R = C_6H_4-OH$). Wenn

sich die als Substituent auf R sitzende Gruppe als Ligand betätigt, so muß sich ein dritter Chelat-Ring ausbilden, was zu einer Erhöhung der Stabilität des 1:1-Komplexes führt. Es handelt sich dabei um den Übergang des Komplexes IV in den Komplex V:



Die Stabilität des Komplexes IV, bei dem der auf R sitzende Substituent noch nicht koordiniert hat, ergibt sich aus der Basizität des Komplexbildners [dem pK -Wert des Protondonators: $R-NH(-CH_2-COO^-)_2$] und einer empirisch festgestellten Beziehung zwischen N-Basizität und Komplexbildungskonstante bei Imino-diacetaten. In Kombination mit der experimentell bestimmten Komplexstabilität bekommt man dann die Gleichgewichtskonstante zwischen IV und V und damit die freie Enthalpie dieser Tautomerisierung.

Mit diesen substituierten Imino-diacetaten konnte eindeutig gezeigt werden, daß sich auch aliphatisch gebundene OH- und Äther-Gruppen schwach zu koordinieren vermögen und daß es sich wie bei Carboxylat und Phenolat um eine universelle Koordinationstendenz handelt. Die Amino-Gruppe, die Mercapto- und die Thioäther-Gruppe sind dagegen selektiv und vermögen sich nur an die Kationen der B-Metalle und Übergangsmetalle anzulagern. Bei der Mercaptoäthylimino-diessigsäure ($R = S-CH_2-CH_2-$) ergibt sich zudem ein deutlicher Zusammenhang zwischen Komplexstabilität und der Stabilität des Sulfid-Gitters des betreffenden Metalls: Wenn man nämlich die Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Komplexe der Mercaptoäthylimino-diessigsäure gegen den log des Löslichkeitsproduktes aufträgt, so erhält man eine Gerade³⁵⁾. Das zeigt erneut den engen Zusammenhang zwischen der Stabilität der endlosen Verbände der Kristallgitter und derjenigen einfacher Komplexe.

³⁵⁾ G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider u. H. Senn, Helv. chim. Acta 38, 1147 [1955].

11. Allgemeine und selektive Komplexbildner

Mit den in den Abschnitten 8, 9 und 10 skizzierten Methoden sind die Liganden und Ligandgruppen der Tabelle I in Bezug auf die Koordinationstendenz miteinander verglichen worden. Man kommt dabei zum Ergebnis, daß in erster Linie die Art des Ligandatoms ausschlaggebend ist und in zweiter Linie dessen Basizität (dessen Tendenz ein Proton anzulagern)³⁶⁾.

a) Universelle Komplexbildner

Die Liganden mit Sauerstoff sowie das Fluor-Ion sind sehr universelle Komplexbildner. Das hängt sicherlich damit zusammen, daß wir die Vorgänge in wässriger Lösung studieren und der Ligand deshalb die Wassermolekel zu verdrängen hat, bei der ebenfalls Sauerstoff als Ligandatom dient. Es ist auch nicht verwunderlich, daß sich das Fluor-Ion ähnlich wie das Hydroxyl-Ion verhält, mit dem es isoelektronisch ist. Die Universalität von Hydroxyl, Carbonat und Phosphat als Fällungsmittel, mit denen sämtliche mehrwertigen Metallkationen niedergeschlagen werden können, ist wohlbekannt.

Natürlich haben nicht alle Liganden mit Sauerstoff dieselbe Koordinationstendenz. Als gute Regel gilt, daß die Festigkeit der mit dem Metallion eingegangenen Bindung mit zunehmender Basizität des betreffenden Ligand-Sauerstoffs stark ansteigt³⁷⁾. Äther, Alkohole, Ketone und andere ungeladene O-Ligandgruppen sind der Wassermolekel sowohl in Bezug auf die Tendenz, ein Proton anzulagern, als auch in der Komplexbildungstendenz unterlegen. Der Ligand Wasser ist zudem auch in überwältigender Konzentration vorhanden. Alkohol-, Äther- und Keton-Sauerstoff kann aber koordinieren, wenn der Komplexbildner ein Chelatbildner ist und noch andere, fester sitzende Ligandatome trägt (vgl. die Imino-diacetate Formel III).

Ein schwacher, aber sehr universeller Komplexbildner ist Carboxylat. Z. B. liefert Acetat mit jedem mehrwertigen Metallion lösliche Komplexe. Bei Phenolat und Alkoholat ist, entsprechend der höheren Basizität, die Anlagerungstendenz zwar größer als bei Carboxylat, die starke Basizität dieser Ionen bedingt dann aber auch, daß vom Wasser in großem Ausmaß Protonen übernommen werden, so daß die Komplexbildung in Konkurrenz mit dem dabei entstehenden Hydroxyl-Ion stattzufinden hat. Es entstehen deshalb in der Regel schwerlösliche Hydroxyde an Stelle von Phenolat- oder Alkoholat-Komplexen.

Die Regel, wonach die Komplexbildungstendenz mit zunehmender Basizität ansteigt, macht es verständlich, daß Phosphat ein stärkerer Komplexbildner ist als das isoelektronische Sulfat und dieses ein stärkerer Komplexbildner als das Perchlorat-Ion. Das Ion ClO_4^- ist als Anion der stärksten Säure der schwächste Protonenacceptor und hat unter den Anionen nach der gegebenen Regel auch die geringste Tendenz, sich an Metallionen anzulagern, wie wir bereits gesehen haben.

In Bezug auf die Variation des Metallions gilt die Regel, daß die Stabilität der Komplexe mit Sauerstoff-Liganden mit der Ladung des Metallions gewaltig ansteigt und mit seinem Radius abfällt. Das ist so, wie man es elektrostatisch erwartet³⁸⁾, ist aber wohl kein Beweis für die vorwiegend elektrostatische Natur der Metall-Sauerstoff-Bindung. Da das Ligandatom bei der Substitution nicht geändert wird, erfährt der kovalente Bindungsanteil bei der Reaktion wahrscheinlich keine wesentliche Änderung, so daß die elektrostatischen Kräfte ausschlaggebend sind. Die

³⁶⁾ G. Schwarzenbach, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 699 [1956].

³⁷⁾ J. Bjerrum, Chem. Reviews 46, 381 [1950].

³⁸⁾ A. E. van Arkel u. J. H. de Boer: Chem. Bindung als elektrostatische Erscheinung, Verlag Hirzel, Leipzig 1931.

Langsamkeit, mit der beim Chrom, Kobalt, Aluminium und einigen andern Kationen Wasser gegen einen andern Sauerstoff-Liganden austauscht, zeigt mit Deutlichkeit, daß auch dieses Ligandatom oft kovalent gebunden sein muß.

b) Selektive Komplexbildner

Die schweren Halogen-Ionen und die Komplexbildner mit Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff als Ligandatome verhalten sich gegenüber den verschiedenen Metallkationen selektiv.

Sie verbinden sich überhaupt nicht mit den mit den Edelgasatomen isoelektronischen Kationen der sog. A-Metalle. So findet man gar keine Anzeichen für die Bildung von Chlоро-, Bromo- und Jodo-Komplexen bei Beryllium, Aluminium, den seltenen Erden, Titan, Zirkon, Niob oder Tantal. Diese Kationen verbinden sich auch nicht mit Ammoniak. Dieses verhält sich einfach als eine Base, indem NH_3 vom Wasser ein Proton übernimmt und dem A-Metallkation das dabei entstehende Hydroxyl-Ion überläßt. Analogerweise entstehen mit Alkalicyanid und Alkalisulfid die schwerlöslichen A-Metallhydroxyde neben Cyanwasserstoff bzw. Schwefelwasserstoff. A-Metallkationen kann man in wässriger Lösung überhaupt nur mit Fluor-Ion und Sauerstoff-Liganden binden.

Ganz anders verhalten sich die B-Metallkationen, die eine 18^{er} Elektronenschale aufweisen. Die Tendenz, sich mit den schweren Halogenen zu verbinden, sehr schwerlösliche Sulfide zu bilden sowie stabile Ammin-Komplexe und Cyano-Komplexe, ist besonders bei den Edelmetallen ausgesprochen. Bei den einwertigen Kationen von Kupfer, Silber und Gold fällt auf, daß die Schwerlöslichkeit der Halogenide vom Chlorid zum Bromid und Jodid zunimmt und ebenso die Stabilität der mononuklearen Halogeno-Komplexe, die man beim Auflösen der schwerlöslichen Halogenide in einem Überschuß des Halogen-Ions erhält (s. Tabelle 2). Von den drei Kationen bildet dabei das Gold mit dem größten Radius die stabilsten Komplexe. Die festesten Bindungen entstehen also zwischen dem größten Kation und dem größten Anion. Und wenn wir Cu^+ , Ag^+ , Au^+ mit den isoelektronischen Ionen Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} vergleichen, so finden wir, daß die Zunahme der Ladung eine Abnahme der Stabilität der Komplexe zur Folge hat, wenn die Komplexbildner C, N, S, Cl, Br, J als Ligandatome tragen.

Diese Erfahrung ist gerade entgegengesetzt zu dem, was wir elektrovalent erwarten und macht die Wirkung von kovalenten Kräften besonders offensichtlich. Wie schon Abegg und Bodländer³⁹⁾ um die Jahrhundertwende aussprachen, ist diesmal der edle Charakter des Metalls ausschlaggebend und es kommt nicht auf die Ladung und den Radius des Metallions an. Ein gutes Maß für die edle Natur eines Metalls ist das Ionisationspotential und nach einer von Mulliken⁴⁰⁾ gegebenen Definition für die Elektronegativität des Metalls nimmt diese mit steigendem Ionisationspotential zu. In der Reihe Cu^+ , Ag^+ , Au^+ haben wir dann steigende und in der Reihe Cl^- , Br^- , J^- fallende Elektronegativität. Die Erfahrung können wir also mit der Regel ausdrücken, daß die stabilsten kovalenten koordinativen Bindungen dann zustande kommen, wenn zwischen dem Metallion und dem Ligandatom der Unterschied in der Elektronegativität möglichst klein ist, wenn also das Kation gerne Elektronen aufnimmt und der Ligand gerne solche abgibt.

Zur Erklärung der Befunde bei den B-Metallen ist häufig auch auf die größere Polarisierbarkeit von Zentralatom

und Ligand hingewiesen worden^{38, 41)}. So ist behauptet worden, daß die Ammoniak-Molekel wohl ein kleineres Dipolmoment aufweise als die Wassermolekel, dafür aber leichter polarisierbar sei, was sie befähigen soll, als erfolgreicher Konkurrent zur Wassermolekel aufzutreten. Hier ist darauf hinzuweisen, daß bei den A-Metallkationen in keinem einzigen Fall NH_3 gegenüber OH_2 bevorzugt wird. Auch in den gewaltigen, von den 4- und 5fach geladenen A-Kationen ausgehenden elektrostatischen Feldern gerät also die Wassermolekel gegenüber der Ammoniak-Molekel nicht ins Hintertreffen, obschon sie weniger polarisierbar sein soll.

Das Verhalten der A-Metallkationen dürfte die Auswirkung der elektrostatischen Kräfte am besten offenbaren, nämlich die Bevorzugung des kleineren Ligandatoms vor dem größeren (Fluoro-Komplexe stabiler als Chlorokomplexe; Oxo-Komplexe stabiler als Thio-Komplexe), des stärkeren Dipols vor dem schwächeren (Aquo-Komplexe stabiler als Ammin-Komplexe) und eine gewaltige Zunahme der Komplexstabilität beim Anwachsen der Ladung und dem Absinken des Radius des Zentralatoms.

Dann wird es ohne weiteres klar, daß bei den B-Metallionen grundsätzlich andere Verhältnisse herrschen, also neuartige Kräfte im Spiel sein müssen. Diese treten besonders deutlich in Erscheinung, wenn die elektrostatischen Kräfte möglichst klein sind, also bei großen Metallionen kleiner Ladung, und dort finden wir, daß es für die Bindungsfestigkeit günstig ist, wenn die Gegensätzlichkeit zwischen Metall- und Ligandatom möglichst klein ist. Ein Maß für diese Gegensätzlichkeit ist die Elektronegativität.

Wenn wir die Ladung der B-Metallkationen erhöhen, so wird der Einfluß der elektrostatischen Kräfte größer, was die Situation zugunsten von Sauerstoff und Fluor als Ligandatome verbessern muß. Für die schweren Halogene, Schwefel, Ammoniak und Cyan muß es deshalb schwieriger sein, das Wasser aus den Aquo-Komplexen zu verdrängen, und in der Tat finden wir in wässriger Lösung in den Reihen Cu^+ , Zn^{2+} , Ga^{3+} und Ag^+ , Cd^{2+} , In^{3+} abnehmende Stabilität der Ammin-Komplexe, Cyano-Komplexe und Komplexe der schweren Halogene. Weniger ausgesprochen ist diese Abnahme, wie zu erwarten, bei den großen Ionen der Reihe Au^+ , Hg^{2+} und Tl^{3+} .

c) Komplexe der Übergangsmetalle

Betrachten wir noch die Übergangsmetalle, besonders die Reihe zweiwertiger Kationen: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Bei diesen Ionen nimmt der Radius kontinuierlich langsam ab und die Ionisationsspannung nimmt stetig zu. Dies macht es verständlich, daß die Stabilität der Komplexe mit beliebigen Liganden vom zweiwertigen Mangan bis zum zweiwertigen Kupfer stark zunimmt. Von dieser sog. Irving-Williams-Regel⁴²⁾ gibt es nur bei einigen Chelatkomplexbildnern Ausnahmen, die alle leicht damit erklärt werden können, daß sterische Hinderungen bei der Bildung der Chelatringe auftreten. So hat z. B. das Kupfer (II) eine quadratische Koordinationsphäre (oder eine tetragonale Bipyramide mit vier fester gebundenen Liganden in quadratischer Anordnung und zwei loser gebundenen Liganden, welche die Spitzen der zwei Pyramiden einnehmen⁴³⁾). Für eine solche eignet sich das Tetramin β , β' , β'' -Triamino-triäthylamin (= „tren“) nicht, dessen vier Stickstoff-Atome nicht spannungsfrei in die Ecken eines Quadrates gesetzt werden können. Deshalb ist es begreiflich, daß der Kupfer-

³⁸⁾ K. B. Yazimirski: Thermochemie von Komplexverbindungen, Akademie-Verlag, Berlin 1956.

³⁹⁾ H. Irving u. R. J. P. Williams, Nature [London] 162, 764 [1948]; J. chem. Soc. [London] 1953, 3192.

⁴⁰⁾ R. S. Mulliken, J. chem. Physics 2, 782 [1934], 3, 573 [1935].

komplex $\text{Cu}(\text{tren})^{2+}$ etwas weniger stabil ist als der Nickel-komplex $\text{Ni}(\text{tren})^{2+}$, dessen Zentralatom sich gewöhnlich oktaedrisch koordiniert, trotz der kleineren Elektronegativität und dem kleineren Radius des Kupfers. Gleichzeitig mit dem Ansteigen der Komplexstabilität sinkt in der Reihe $\{\text{MnS}\}$ bis $\{\text{CuS}\}$ die Löslichkeit der Sulfide, wie es zu erwarten ist, wenn es sich um polynukleare Thio-Komplexe handelt.

d) Außergewöhnliches Verhalten mancher Komplexer

Mit Hilfe dieser Regeln kann man mit recht großer Sicherheit das Verhalten der Komplexbildner vorhersagen. Manchmal treten allerdings unerwartete Erscheinungen auf. Diese scheinen damit zusammenzuhängen, daß die d-Elektronen des Metallions mit einem ungesättigten oder aromatischen organischen Komplexbildner in Beziehung treten können, wie z. B. Eisen(II) mit Phenanthrolin⁴⁴). Interessant sind auch die Fälle sterischer Behinderung. Es gibt organische Komplexbildner, die sich geometrisch besonders gut für die eine oder andere Koordinationsgeometrie des Metalls, etwa eine quadratische Koordinationsosphäre, eignen⁴⁵). Dadurch resultiert dann ein besonders spezifisches Verhalten, welches analytisch natürlich sehr interessant sein kann⁴⁶).

12. Polynukleare Komplexe und die Übergänge zum Niederschlag

Das große Rätsel im Verhalten der Metallkationen scheint in der Bildung polynuklearer Komplexe zu liegen. Es ist merkwürdig, daß zwei mehrfach geladene Metallionen sich an ein und dasselbe Hydroxyl-Ion anlagern. Man sollte viel eher erwarten, daß sie sich wegen der Coulomb-Kräfte meiden und eine Koordination mit Wasser bevorzugen würden, welches doch in großem Überschuß zur Verfügung steht. Es handelt sich aber offensichtlich um ein ganz allgemeines Phänomen, denn Hydroxyd-Fällungen, die doch wohl immer Verolungsreaktionen zu polynuklearen Komplexen sind, bilden sich ja mit sämtlichen mehrwertigen Metallionen. (Als „Verolung“ wird der Zusammenschluß von zwei oder mehreren Mononuclearen über OH-Brücken bezeichnet.)

Zuerst muß man wohl wieder vorurteilslos und geduldig untersuchen, was sich in Wirklichkeit abspielt. Die Aufklärung der sich dabei einstellenden Gleichgewichte ist besonders schwierig, weil sehr viele Teilchen zu berücksichtigen sind. Die letzten Jahre haben aber auch hierin einen Erfolg versprechenden Anfang gebracht, den wir vor allem *Sillén* und seiner Schule in Stockholm verdanken.

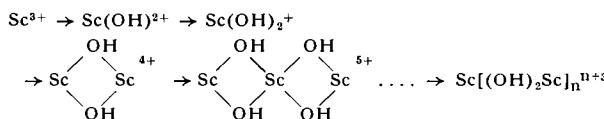
Der erste Schritt beim Zugeben einer Base zu einer Metallsalzlösung besteht wohl immer darin, daß die Aquo-Komplexe Protonen verlieren und zunächst in mononukleare Hydroxo-Komplexe $\text{MOH}^{\nu-1}$, $\text{M(OH)}_2^{\nu-2}$ usw. übergehen. Da Protonenübertragungen keinerlei Zeit benötigen, kann man manchmal die Bildung dieser einfachen Hydroxo-Komplexe mit Strömungsapparaturen untersuchen, die ein sehr schnelles Mischen der Reaktionslösungen erlauben und eine Messung (z. B. p_{H}), bevor die etwas langsameren Folgereaktionen in Erscheinung treten⁴⁷⁾.

Diese Folgereaktionen bestehen in der Kondensation der primär gebildeten Hydroxo-Komplexe untereinander oder mit dem ursprünglichen Aquo-Ion. Es scheint, daß man dabei zwei Fälle unterscheiden muß, nämlich a) die Bil-

dung eines Kerns, an welchen sich dann in immer wieder gleicher Weise Glieder anhängen zu Ketten wachsender Länge (*core and link*-Mechanismus *Silléns*⁴⁸) oder b) die Bildung nur weniger Kondensate von offenbar bevorzugter Stabilität.

a) Kettenbildung

Die erste Art der Polymerisationen hat man beim Scandium nachgewiesen, wo sich zuerst $\text{Sc}_2(\text{OH})_4^{4+}$ bildet, an welches sich dann immer wieder $\text{Sc}(\text{OH})_6^{4-}$ anlagert⁴⁹:



Das ganze komplizierte Geschehen spielt sich bei etwa $p_H \sim 5$ innerhalb eines Intervalls von nur etwa einer halben p_H -Einheit ab. Auch beim Uranyl und beim Thorium hat man nachgewiesen, daß der Prozeß durch Polymerisation zu solchen Ketten einsetzt, nämlich zu $UO_2[(OH)_n]_{n+2}$ bzw. $Th[(OH)_n]_{n+4}$.

b) Definiertes Kondensat

Ein bevorzugtes Polynucleares bildet sich beim Wismut, indem die klaren hydrolysierenden Lösungen bei etwa $p_H \sim 2$ neben dem einfachen Aquo-Komplex Bi^{3+} und $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ nur das einzige Polymerisat $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6-}$ enthalten⁵¹). Saure Lösungen von Vanadium enthalten das Kation VO_2^{+} , welches bis etwa $p_H = 7$ nur mit dem dekameren Hydrolysat $\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_4^{4-}$ und seinen Deprotonierungsprodukten $\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}^{5-}$ und $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ im Gleichgewicht steht⁵²). Auch bei der Hydrolyse des Aluminium-Ions scheint sich nur ein einziges Polymeres zu bilden⁵³): $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3-}$. Daß beim Ansäubern von Molybdat sich nur wenige Polymerisate bilden, ist schon von Jander und Mitarbeitern mit Hilfe von Diffusionsmessungen gefunden worden⁵⁴). Exakte Gleichgewichtsstudien haben nun gezeigt, daß zunächst einzig und allein $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ entsteht²⁰), ein Ion, das auch im Kristallgitter der Paramolybdate nachgewiesen worden ist⁵⁵).

13. Die Wirkung der Ionenladungen

In Abschnitt 12 ist auf die Merkwürdigkeit hingewiesen worden, daß sich bei der beginnenden Vernetzung durch Hydroxyl-Ionen die Ladungen der Metallionen nicht kräftiger auswirken und einen derartigen Prozeß unmöglich machen. Diese und andere Erfahrungen weisen darauf hin, daß die Wirkung der Ionenladungen oft viel kleiner als erwartet und von Metall zu Metall sehr verschieden ist, auch wenn diese gleiche Wertigkeit haben.

Es gibt Hydrogen-Komplexe von Chelatliganden, bei denen an der organischen Moleköl ein Metallion koordiniert ist und diese zugleich eine saure Gruppe trägt, welche ein Proton abzuspalten vermag⁵⁰). Bei solchen kann man die acidifizierende Wirkung des koordinierten Metallions studieren und man findet dabei, daß diese oft erstaunlich gering ist. Die kleinste Wirkung üben die Erdalkali-Ionen aus, stärkere die Ionen der Übergangsmetalle und noch stärkere Silber (obwohl nur einwertig) und Quecksilber. Alle Metalle bleiben aber in ihrer acidifizierenden Wirkung

⁴⁸) L. G. Sillén, Acta chem. scand. 8, 299, 318 [1954].

⁴⁹⁾ M. Kilpatrick u. L. G. Sillén, ebenda 10, 1327 [1956].
⁵⁰⁾ S. Åhrland, S. Hietanen u. L. G. Sillén, ebenda 8,

⁵⁰) S. Ahrlund, S. Hietanen u. L. G.

⁵² A. Stein, ebenda 77, 1945 [1954].
⁵² F. J. C. u. H. Rossotti, ebenda 10, 957 [1956].
⁵³ C. Brosset, G. Biedermann u. L. G. Sillén, ebenda 8, 1917 [1954].
⁵⁴ G. Iander u. Mitarb. Z. anorg. Chem. 191, 383 [1930] 215, 310.

²⁴) G. Jander u. Mitarb., Z. anorg. Chem. 194, 383 [1930], 213, 3 [1933].

⁵⁵⁾ I. Lindquist, Acta Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, 15, 1 [1950].
⁵⁶⁾ G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta, 32, 839 [1949], 36, 23 [1953].

gewöhnlich hinter dem nur einwertigen Proton zurück, wenn man dieses an Stelle des Metallions setzt.

Dasselbe zeigt Tabelle 3. Hier sind die Aciditäten der einfachen Aquo-Komplexe zusammengestellt, also ihre p_K -Werte als Protonen-Donatoren²¹⁾:

$$p_K = \log \frac{[H^+][MOH^{y-1}]}{[M^y]}$$

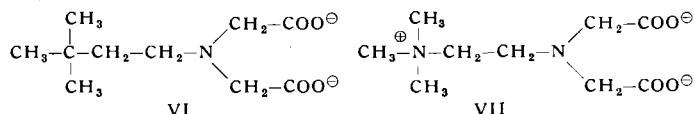
Diese Zahlen bedeuten zugleich den p_H -Wert, bei dem das gelöste Metallion in den mononuklearen Hydroxo-Komplex übergehen würde, wenn keine Folgeprozesse stattfänden (Vernetzung).

Aquo-Komplex	p_K	Aquo-Komplex	p_K
$\text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{OH}^-$	~15,7	$\text{Sc}..\text{OH}_2^{3+} \rightleftharpoons \text{ScOH}^{2+}$	~ 5,1
$\text{Na}..\text{OH}_2^+ \rightleftharpoons \text{NaOH}$	~14,5	$\text{Al}..\text{OH}_2^{3+} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+}$	~ 4,5
$\text{Ca}..\text{OH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+$	~13,0	$\text{Hg}..\text{OH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{HgOH}^+$	~ 2,8
$\text{Ag}..\text{OH}_2^+ \rightleftharpoons \text{AgOH}$	~ 9,8	$\text{Fe}..\text{OH}_2^{3+} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+}$	~ 2,2
$\text{La}..\text{OH}_2^{3+} \rightleftharpoons \text{LaOH}^{2+}$	~ 9	$\text{Bi}..\text{OH}_2^{3+} \rightleftharpoons \text{BiOH}^{2+}$	~ 1,6
$\text{Zn}..\text{OH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+$	~ 8	$\text{Zr}..\text{OH}_2^{4+} \rightleftharpoons \text{ZrOH}^{3+}$	~ 0,2
$\text{Cu}..\text{OH}_2^+ \rightleftharpoons \text{CuOH}^+$	~ 7,5	$\text{H}..\text{OH}_2^+ \rightleftharpoons \text{OH}_2^-$	~-1,7

Tabelle 3
Aciditäten der Aquo-Komplexe

Die Zahlen der Tabelle 3 zeigen auch den Einfluß des Metallions auf die Acidität der an dieses koordinierten Wassermoleköl und deshalb ist zum Vergleich die Aciditätskonstante $\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$ des freien Lösungsmittels mit aufgenommen worden. Man sieht sofort, daß dieser Einfluß keinesfalls nur eine Funktion der Ionenladung ist. Das zweiwertige Calcium acidifiziert weniger als das einwertige Silber und die meisten dreiwertigen Ionen weniger als das zweiwertige Quecksilber. Selbst vierwertige Metallionen vermögen aber die koordinierte Wassermoleköl nicht so stark zu acidifizieren wie das einwertige Proton, dessen Konstante $\frac{[H^+]}{[H_2O]}$ natürlich etwa 55 Mole Wasser/l beträgt. Das heißt aber, daß andere als elektrostatische Faktoren maßgebend sind für diese Acidifizierung, denn die Ionenradien sind ja keineswegs so unterschiedlich, als daß man die Verhältnisse durch die verschiedenen Abstände zwischen der Ionenladung und dem abdissoziierenden Proton erklären könnte. Beim Quecksilber(II) mit dem Ionenradius 1,1 Å ist der acidifizierende Einfluß mit $\Delta p_K = 12,9$ z. B. fast fünfmal so groß wie beim kleineren Calcium-Ion ($\Delta p_K = 2,7$) vom Radius 0,99 Å.

Wir haben den Einfluß einer Ionenladung auch mit Hilfe zweier substituierter Imino-diacetate vom Formeltyp III untersucht⁵⁷⁾. Es handelt sich um die Komplexbildner



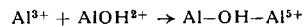
die miteinander isoelektronisch sind, indem bei VII der quartäre C von VI einfach durch einen quartären N ersetzt ist, wodurch die Moleköl eine zusätzliche positive Ladung

⁵⁷⁾ G. Schwarzenbach u. W. Schneider, ebenda 38, 1931 [1955].

erhält. Bei beiden Verbindungen vermag die Imino-diacetat-Gruppe ein Metallion zu binden und ein Vergleich der Stabilitätskonstanten der entstehenden Komplexe liefert uns den schwächenden Einfluß der Ladung der quartären Ammonium-Gruppe auf die Komplexstabilität. Diese hängt aber in einfacher Weise mit der Arbeit zusammen, die benötigt wird, um das Metallion an diese Ladung heranzubringen bis zu einem Abstand, der demjenigen des Metallions im Komplex von VII vom Stickstoff der Ammonium-Gruppe entspricht. Man findet dabei, daß man diesmal auch wieder die Metallionen viel leichter in die Nähe der positiven Ladung bringen kann als das Proton. Das kann man nur mit einer besseren dielektrischen Abschirmung der Ionenladung der Metallionen erklären. Diese Abschirmung nimmt stark ab in der Reihenfolge: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{H}^+$.

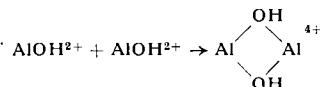
14. Nochmals die Polynuclearen

Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß die Stabilität der Komplexe eines Metalls mit einer Serie von Liganden, die alle das gleiche Ligandatom haben, mit zunehmender Basizität dieses Ligandatoms mehr oder weniger linear ansteigt. Komplexbildner mit O als Ligandatom sind nun aber auch die Hydroxo-Komplexe der Tabelle 3, indem deren koordinativ gebundenes OH^- erneut als Ligand dienen kann unter Ausbildung einer Ol-Brücke. Zudem unterrichtet uns Tabelle 3 über die Basizität dieser Liganden. Das Al^{3+} -Ion hat mit $p_K \sim 4,5$ etwa die Acidität der Essigsäure ($p_K = 4,7$) und der Hydroxo-Komplex hat deshalb etwa die Basizität des Acetat-Ions. Nun bildet Acetat mit Al^{3+} aber Komplexe, von denen das 1:1-Addukt eine Stabilitätskonstante von etwa 10^2 hat. Wenn die erwähnte Gesetzmäßigkeit auch für die Hydroxo-Komplexe gilt, so sollte sich deshalb folgende Reaktion abspielen mit einer Gleichgewichtskonstante von ebenfalls etwa 10^2 :



Unglaublich wirkt diese Reaktion nur wegen der hohen Ladungen, die damit verknüpft werden. Wenn sich aber diese Ladungen, wie es in Abschnitt 13 dargetan worden ist, wegen starker dielektrischer Abschirmung viel schwächer auswirken, so steht der Verlust nichts mehr im Wege.

Der Hydroxo-Komplex kann aber auch mit sich selbst reagieren:



Mit dem dabei sich bildenden Chelatring muß aber ein Chelateffekt verbunden sein, der die Verlust, die schließlich zur Niederschlagsbildung führt, erst recht verständlich machen dürfte.

Eingegangen am 2. April 1958

[A 881]