

Metallo-Komplexe

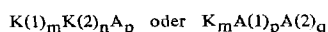
VON PRIV.-DOZ. DR. G. BERGERHOFF [1]

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT BONN

Ternäre und quasiternäre Verbindungen bestehen aus einem kationischen und zwei anionischen oder einem anionischen und zwei kationischen Bestandteilen. Die Größe der Ionen und der Bindungskräfte zwischen ihnen bestimmen die Struktur der Verbindungen. Als Komplexe werden dabei Verbindungen angesehen, deren Gitter Baugruppen enthält, innerhalb derer die Wechselwirkung zwischen den Atomen deutlich größer oder anders ist als zwischen diesen Baugruppen und den übrigen Bestandteilen. Metallo-Komplexe sind aus einem kationischen und zwei anionischen Bestandteilen aufgebaut; im Gegensatz zu den viel untersuchten Komplexen mit kationischem Zentralatom enthalten sie ein anionisches Zentralatom und kationische Liganden. – Einer Zusammenstellung zahlreicher Verbindungen, die als Metallo-Komplexe formuliert werden können, folgt die Besprechung von Darstellungsverfahren und chemischem Verhalten; aus den Kristallstrukturen wird abgeleitet, warum nur wenige Metalle Liganden eines anionischen Zentralatoms werden können.

A. Einleitung

Nach neueren Anschauungen ist ein Salz als ein Stoff zu definieren, dessen Bestandteile in einem Ionengitter angeordnet sind [2]. Betrachten wir ein Salz $K_m A_p$, in dem Atom-Ionen als Kationen K und Anionen A die Gitterplätze besetzen, so ist der Gittertyp bestimmt durch die Größe der Ionen, die Bindungskräfte zwischen ihnen und das Elektroneutralitätsprinzip. Bei ternären Verbindungen



sind die K- oder A-Plätze von zwei Elementen besetzt. Die Bindungskräfte $K(1)-A$ und $K(2)-A$ bzw. $K-A(1)$ und $K-A(2)$ können verschieden groß sein, so daß dadurch die Kristallstruktur wesentlich mitbestimmt wird. Bei ungefähr gleichgroßen Bindungskräften bilden sich typische Mischkristalle, bei großen Unterschieden typische Komplexsalze.

Während jedoch seit *Werner* Komplexsalze der Form $K(1)_m [K(2)_n A_p]$ gründlich untersucht wurden, sind die ternären Verbindungen der Form $[K_m A(1)_p] A(2)_q$ kaum beachtet worden.

[1] Auszug aus der Habilitationsschrift von G. Bergerhoff, Universität Bonn, 1962 (D 5).

[2] Siehe z. B. G. Schwarzenbach: Allgemeine und anorganische Chemie. S. Hirzel, Stuttgart 1948, S. 76.

Die Namen solcher meist positiv geladener Komplexe lassen sich nach den Richtsätzen für die Nomenklatur der anorganischen Chemie [3] auf verschiedene Weise bilden:

1. Man kann durch Additionen von Protonen an einatomige Anionen Kationen der Art $[XH_4]^+$ erhalten (siehe Abschnitt 3.14 der Richtsätze) und diese durch Anfügen der Endung -onium an den lateinischen Namen des anionischen Elementes benennen. Werden Protonen durch andere Kationen substituiert, eine Möglichkeit, die in den Nomenklaturvorschriften allerdings nicht vorgesehen ist, so sollen die Namen der neuen Liganden unverändert gelassen werden (siehe 7.221), und es entstehen Bezeichnungen wie Tri-silber-sulfonium-nitrat für $[SAg_3][NO_3]$.
2. Will man in der Nomenklatur der anorganischen Chemie Namengebung durch Substitution vermeiden, so ist der Name des Komplexes $[SAg_3]^+$ durch Aufzählung der Partner zu bilden. Dabei erhält weder der kationische Ligand Silber (siehe 7.221) noch das Zentralatom Schwefel des positiv geladenen Komplexes eine kennzeichnende Endung (siehe 7.14). $[SAg_3][NO_3]$ ist dann zu bezeichnen: Tri-silber-schwefel-nitrat, eine Formulierung, die die Frage nach Zentralatom und Ligand offen läßt.
3. Der Abschnitt 7.221, der den unveränderten Elementnamen eines kationischen Liganden fordert, führt aber keine diesbezüglichen Beispiele auf. Es konnte daher nicht deutlich werden, daß es richtiger erscheint, auch bei positiven

[3] Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie, Chem. Ber. 92, Nr. 7, XLVII (1959).

[4] K. H. Lieser, Z. anorg. allg. Chem. 295, 106 (1958).

Liganden mit der Endung -o die Stellung im Komplex anzugeben.

[SAg₃][NO₃] z. B. kann bezeichnet werden als Tri-silber-sulfonium-nitrat, Tri-silber-schwefel-nitrat, Tri-argento-sulfonium-nitrat und Tri-argento-schwefel-nitrat. Hier soll, übereinstimmend mit *Lieser* [4] die letzte Bezeichnungsweise verwendet werden. Komplexe mit anionischem Zentralatom und kationischen Liganden lassen sich dann zweckmäßig als Metallo-Komplexe zusammenfassen.

B. Eine Systematik von Mehrkomponenten-Verbindungen

1. Ternäre Verbindungen

Zur eindeutigen Abgrenzung der Metallo-Komplexe seien die Strukturen der ternären Verbindungen $K(1)_m K(2)_n A_p$ und $K_m A(1)_p A(2)_q$ in eine Reihe gestellt, deren Parameter der Unterschied der Bindungen $K(1)-A$ und $K(2)-A$ bzw. $K-A(1)$ und $K-A(2)$ ist. Es entstehen vier Gruppen.

2. Gruppe – Doppelsalze mit Strukturen, die aus Strukturtypen binärer Salze durch geordnete Verteilung von Kationen- oder Anionensorten hervorgehen

Eine größere Verschiedenheit der Bindungskräfte erzwingt eine geordnete Verteilung der Elemente, so daß neue Strukturtypen entstehen. Die Bauzusammenhänge der binären Salze bleiben aber gewahrt, und daher sind die Koordinationszahlen von $K(1)$ und $K(2)$ bzw. $A(1)$ und $A(2)$ praktisch gleich (Tabelle 1).

3. Gruppe – Gitter-Verbindungen, bei deren Aufbau die beiden Kationen- oder Anionensorten eine verschiedene Bedeutung besitzen

Wenn die Bindungskräfte sich noch stärker unterscheiden, so nehmen $K(1)$ und $K(2)$ bzw. $A(1)$ und $A(2)$ verschiedene Koordinationszahlen an, doch bleiben die Bindungsbeziehungen zwischen den Kationen und dem

Tabelle 1. Beispiele für die Gruppeneinteilung ternärer Verbindungen[*]

Gruppe	a: $K(1)_m K(2)_n A_p$			b: $K_m A(1)_p A(2)_q$		
	Verbindung	Struktur	Lit.	Verbindung	Struktur	Lit.
1	(K,Na)Cl	NaCl-Typ		Ag(Br,I)	NaCl-Typ	
	KLaF ₄	Mischkristall Fluorit-Typ Doppelsalz	[5]	HoOF	Mischkristall Fluorit-Typ Doppelsalz	[6]
2	CuFeS ₂	verwandt mit Zinkblende	[7]	Cu ₄ (OH) ₆ Br ₂	verwandt mit Brucit	[8]
3	RbMgF ₃	Perowskit-Typ KZ von K(1):12 KZ von K(2):6	[9]	β-Ag ₃ SJ	Anti-Perowskit-Typ KZ von A(1):6 KZ von A(2):12	[10]
	MgAl ₂ O ₄	Spinell-Typ KZ von K(1):4 KZ von K(2):6	[9]	PbFCl	Schichtgitter KZ von A(1):4 KZ von A(2):5	[11]
4	K ₂ [SO ₄]	Inselkomplex		[(ClHg) ₃ O]Cl	zweischaliger Komplex	[17]
	K ₂ [Cr ₂ O ₇]	Mehrkernkomplex		[Hg(NH ₂)]Br	Kettenkomplex	[17]
	K ₂ [CuCl ₃]	Kettenkomplex	[18]	[Hg ₂ N]Br	Gerüstkomplex	[17]
	K ₂ [NiF ₄]	Schichtenkomplex	[19]			
	Ba[ZnO ₂]	Gerüstkomplex	[20]			

[*] Cu₄(OH)₆Br₂ und [Hg(NH₂)]Br sind quaternäre Verbindungen; da das Proton jedoch in der Elektronenhülle seines Bindungspartners praktisch verschwindet, werden die Verbindungen hier aufgenommen.

1. Gruppe – Mischkristalle und Doppelsalze mit Strukturtypen binärer Salze

Wenn Größe und Polarisationsverhalten der Elemente $K(1)$ und $K(2)$ auf den K-Plätzen bzw. $A(1)$ und $A(2)$ auf den A-Plätzen sehr ähnlich sind, so können sich $K(1)$ und $K(2)$ bzw. $A(1)$ und $A(2)$ vertreten. Sie verteilen sich statistisch, wobei das Verhältnis der Elemente nicht einmal stöchiometrisch sein muß, so daß nicht nur Doppelsalze, sondern auch Mischkristalle auftreten können (Tabelle 1).

[5] W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. 2, 388 (1949).

[6] W. Finkelburg u. A. Stein, J. chem. Physics 18, 1296 (1950).

[7] L. Pauling u. L. O. Brockway, Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr. 82, 188 (1932).

[8] F. Aebi, Helv. chim. Acta 31, 369 (1948).

[9] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. University Press, Oxford 1962, S. 360 u. 487.

[10] B. Reuter u. K. Hardel, Angew. Chem. 72, 138 (1960).

Anion bzw. den Anionen und dem Kation ähnlich. Die entstehenden Strukturen lassen sich nicht mehr auf Binärsalztypen zurückführen (Tabelle 1).

[11] W. Nieuwenkamp u. J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 81, 469 (1931).

[12] A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Friedr. Vieweg, Braunschweig 1913, S. 28.

[13] F. Hein: Chemische Koordinationslehre. S. Hirzel, Leipzig 1950, S. 217.

[14] H. Remy: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig, Leipzig 1959, Bd. II, S. 364.

[15] Siehe [13], S. 180, 200 u. 290 sowie [2], S. 101.

[16] Siehe [12], S. 305.

[17] Literatur dazu bei Tabelle 3.

[18] C. Brink u. C. H. MacGillavry, Acta crystallogr. 2, 158 (1949).

[19] D. Balz u. K. Plieth, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 545 (1955).

[20] H. G. v. Schnering, R. Hoppe u. J. Zemann, Z. anorg. allg. Chem. 305, 241 (1960).

Den Schluß der Reihe bilden die Verbindungen, für die *Alfred Werner* [12] 1913 definierte: „Zeichnen sich Verbindungen höherer Ordnung durch Beständigkeit in wäßriger Lösung aus, so daß sie nicht in ihre Bestandteile zerfallen, so nennt man sie Komplexverbindungen“. Heute ist diese Definition unbefriedigend, denn wir wissen, daß Komplexe in Lösung grundsätzlich in ihre Bestandteile zerfallen und daß nur große Unterschiede in den Komplexbildungskonstanten und den Zerfallsgeschwindigkeiten bestehen. Darüber hinaus fassen wir den Komplexzerfall als chemische Reaktion auf, deren Ablauf von den beteiligten Partnern abhängt. Ein echter Komplex kann auch dann vorliegen, wenn sich Einzelbestandteile in der Lösung nachweisen lassen. Es

Auf der Einteilung in die vier Gruppen läßt sich eine Struktursystematik aufbauen, die die Verwandtschaft der Gittertypen weitgehend widerspiegelt. Gruppe 1 und 2 wurden schon durch die Möglichkeit charakterisiert, sich auf Bautypen binärer Verbindungen zurückführen zu lassen. Sind Gitterplätze durch Komplexe (im Sinne abgegrenzter Baugruppen) besetzt, so lassen sich ternäre Verbindungen wie $K_2[SO_4]$ als quasibinäre Verbindungen, quaternäre oder höher polynäre Verbindungen wie $[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6][SO_4]_2$ als quasiternäre auffassen.

Die Ordnungsreihe läßt sich nun durch quasiternäre Verbindungen erweitern. Beispiele zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Beispiele für die Anwendung der Gruppeneinteilung auf quasiternäre Verbindungen.

Gruppe	a: $K(1)_m K(2)_n A_p$			b: $K_m A(1)_p A(2)_q$		
	Verbindung	Struktur	Lit.	Verbindung	Struktur	Lit.
1	$(Ba, Sr)[SO_4]$	Baryt-Typ	[21]	$Mg_2(OH)_3Cl$	verwandt mit Brucit	[22]
2	$CaMg[CO_3]_2$	verwandt mit Calcit	[23]	$Cu_4(OH)_6[NO_3]_2$	verwandt mit Brucit	[24]
3	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	Granat-Typ	[25]	$Pb_5[PO_4]_3Cl$	Apatit-Typ	[26]
4	$K_4[Ni(NO_2)_6]$		[27]	$[Hg_3O_2][SO_4]$		[17]

erscheint richtig, diese „dynamische“ Definition des Komplexbegriffes zu verlassen und ähnlich wie beim Begriff „Salz“ eine „statische“ Definition von der Struktur des festen Zustands her zu geben:

Komplexverbindungen liegen vor, wenn sich aus ihrem Kristall-Gitter Baugruppen herausgreifen lassen, innerhalb derer die Wechselwirkung zwischen den Atomen deutlich größer oder anders ist als zwischen diesen Baugruppen und den übrigen Bestandteilen.

Sicher ist die Wechselwirkung zwischen den Atomen eines Kristallgitters keine experimentell ohne weiteres zugängliche Größe; in den meisten Fällen dürfte sich jedoch durch bindungs-theoretische Überlegungen eine Zuordnung erreichen lassen. Auf Grund der Elektronenkonfiguration der Atome oder des Vergleichs von Atomabständen kann z. B. die Annahme einer homöopolaren Bindung plausibel sein. In andern Fällen kann aus Ionen-Größe und -Ladung, Polarisierbarkeit und Polarisationswirkung bestimmt werden, ob ein Komplex vorliegt.

Handelt es sich bei den Baugruppen um eine abgegrenzte Einheit, die aus einem Zentralatom und seinen Liganden besteht, so pflegt man von Inselkomplexen zu sprechen. Lassen sich diese Liganden wiederum als Zentralatome einer zweiten, abschließenden Ligandensphäre auffassen, die auch noch zur Baugruppe zu rechnen ist, so spricht man von zweischaligen oder Überkomplexen [13,14]. Die Liganden eines Komplexes können aber auch mehrere Zentralatome miteinander verknüpfen, so daß mehrkernige Komplexe entstehen, und folgerichtig bezieht man hier auch solche Komplexe ein, die sich in einer oder mehreren Richtungen ins Unendliche fortsetzen (polynucleare Komplexe) [15]. Es erscheint zweckmäßig, als Zentralatom das Atom mit der größeren Koordinationszahl anzusprechen; so kann zwischen Komplexen mit kationischem und anionischem Zentralatom unterschieden werden. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

C. Metallo-Komplexe

1. Allgemeines und Beispiele

Die Beispiele der Gruppe 4b in den Tabellen 1 und 2 sollen als Metallo-Komplexe bezeichnet werden. Schon *Alfred Werner* [28] stellte bei der systematischen Anwendung seiner Koordinationslehre „der großen Mehrzahl der Koordinationsverbindungen, die als Zentren der Komplexbildung Elementaratome besitzen, die elektropositiver sind als die Elementaratome, welche die Verkettung der sich addierenden Molekülkomponenten übernehmen“, eine „kleine Gruppe von Verbindungen gegenüber, für die das Gegenteil der Fall ist“. Er konnte als Beispiel die Verbindung $[JAg_3][NO_3]_2$ aufführen, bei der *Hellwig* [29] durch Elektrolyse die Wanderung eines Komplexes $[JAg_3]^{2+}$ nachgewiesen hatte. Dieses Salz und ähnliche Silbersalze blieben die Paradebeispiele für diesen Komplextyp, obwohl immer wieder Verbindungen bekannt wurden, die als Metallo-Komplexe formuliert werden können. Offenbar war das Fehlen eines typischen Inselkomplexes der Grund für andere Formulierungen. So betrachtete *Hayek* [30] ganze „Salz-

[21] *L. Gerhardt*, *Naturwissenschaften* 33, 56 (1946).

[22] *Landolt-Börnstein*: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950ff., Bd. 1, Tl. 4, S. 58.

[23] *W. Nowacki u. R. Scheidegger*, *Helv. chim. Acta* 35, 375 (1952).

[24] *A. Zemann u. J. Zemann*, *Acta crystallogr.* 14, 835 (1961).

[25] *H. Wondratschek*, *Neues Jb. Mineralog., Abh.* 99, 113 (1963).

[26] *A. Ferrari, L. Cavalca u. M. Nardelli*, *Gazz. chim. ital.* 81, 945 (1951).

[27] Literatur dazu bei Tabelle 3.

[28] Siehe [12], S. 300.

[29] *K. Hellwig*, *Z. anorg. allg. Chem.* 25, 157 (1900).

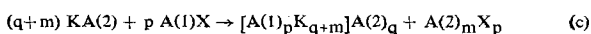
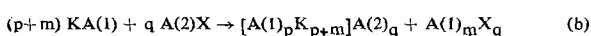
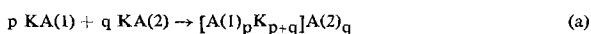
[30] *E. Hayek*, *Z. anorg. allg. Chem.* 223, 382 (1935).

moleküle“ als Liganden – z.B. in $[\text{Hg}(\text{HgJ}_2)_2][\text{ClO}_4]_2^-$, weil er kationische Zentralatome wie in den üblichen Komplexen verlangte. *Yatsimirskii* [31] führte dann zahlreiche Verbindungen auf, die sich als Komplexe mit anionischem Zentralatom beschreiben lassen; die Beweise für seine Auffassungen blieb er aber schuldig. Erst in neuerer Zeit wurden moderne physikalische Methoden bei Silber-Verbindungen angewendet und vor allem Quecksilber-Verbindungen röntgenographisch untersucht. An Voraussetzungen für die Bildung von Metallo-Komplexen nennt *Lieser* [32] die hohe Polarisierbarkeit des negativen Zentralatoms, *Yatsimirskii* seine niedrige Elektronenaffinität. Offenbar sind nicht alle Metalle zu einer derartigen Komplexbildung befähigt; *Yatsimirskii* verlangt für sie z. B. eine hohe Ionisierungsspannung. In manchen Fällen sprechen die Schwierigkeiten bei der Darstellung dafür, daß die freie Enthalpie der Verbindungsbildung nicht sehr groß ist, so daß schon geringe Einflüsse ihr Vorzeichen umkehren können. Das Extrakomplex-Ion $\text{A}(2)$ spielt ebenfalls eine Rolle, da es sowohl die Gitterenergie verändern als auch selbst komplexbildender Ligand eines kationischen Zentralatoms werden kann.

In Tabelle 3 sind Verbindungen zusammengestellt, die als Metallo-Komplexe formuliert werden können. Ihre Strukturen sind nur in wenigen Fällen bekannt. Mit der Zusammenstellung, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, ist beabsichtigt, auf die zahlreichen offenen Strukturprobleme hinzuweisen, die sich unter Umständen mit dem Begriff des „Metallo-Komplexes“ ordnen lassen. Aber erst die Strukturauflösung wird die Tabelle endgültig rechtfertigen können.

2. Darstellung der Metallo-Komplexe

Für die Darstellung von Metallo-Komplexen eignen sich im wesentlichen drei Verfahren:



(X = beliebiges Atom).

Nach Gleichung (a) entstehen Metallo-Komplexe in Schmelzen [71], z. B. $[\text{Ag}_3][\text{NO}_3]_2$, ferner beim Tempern durch Reaktion im festen Zustand, z. B. $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{Cl}_2$. Vorher kann eine andere Reaktion ablaufen, wie die Redoxreaktion bei der Darstellung von $[\text{SAg}_4][\text{SO}_4]$ aus Silbernitrat und Schwefel. Vielfach sind die Salze $\text{KA}(1)$ in Lösungsmitteln schwer löslich, lösen sich aber beträchtlich in genügendem Überschuß einer $\text{KA}(2)$ -Lösung. So lassen sich die Salze AgJ , AgCNS , Ag_2Te u. a. beispielsweise in konzentrierten wäßrigen Silbernitratlösungen auflösen; beim vorsichtigen Verdünnen fallen die Komplexe aus. Quecksilber(II)-jodid löst sich in heißer wäßriger Quecksilber(II)-perchloratlösung; beim Erkalten kristallisiert $[\text{J}_4\text{Hg}_3][\text{ClO}_4]_2$ [46].

Die Zugabe von $\text{A}(2)$ nach Gleichung (b) führt bei der Darstellung von $[\text{OBe}_4][\text{CH}_3\text{COO}]_6$ aus Berylliumhydroxyd und Essigsäureanhydrid zum Ziele, weil überschüssige OH-Ionen von Essigsäureanhydrid zu Essigsäure aufgenommen werden.

[31] K. B. *Yatsimirskii*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, N.S. 77, 819 (1951).

[32] K. H. *Lieser*, Z. anorg. allg. Chem. 292, 114 (1957).

Sehr viele Metallo-Komplexe bilden sich nach Gleichung (c). So entstehen zu Beginn der Fällung mancher Schwermetalle wie Thallium, Blei oder Quecksilber mit Schwefelwasserstoff helle „sulfobasische“ Salze wie beispielsweise $[\text{STl}_3]\text{Cl}$. „Basische Salze“, die auch Metallo-Komplexe sein können, entstehen im allgemeinen bei Erhöhung des pH-Wertes, d. h. bei

[33] A. *Weiss* u. A. *Weiss*, Z. anorg. allg. Chem. 282, 324 (1955).

[34] W. *Rüdorf* u. K. *Brodersen*, Z. anorg. allg. Chem. 287, 24 (1956).

[35] R. *Aioldi*, Ann. Chimica 48, 491 (1958).

[36] W. *Rüdorf* u. K. *Brodersen*, Z. Naturforsch. 9b, 164 (1954).

[37] W. *Rüdorf* u. K. *Brodersen*, Z. anorg. allg. Chem. 270, 145 (1952).

[38] A. *Weiss* u. E. *Michel*, Z. Naturforsch. 15b, 679 (1960).

[39] Th. *Poleck* u. K. *Thümmel*, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 2435 (1883).

[40] H. *Puff*, Angew. Chem. 74, 659, 507 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 411 (1962); H. *Puff*, Naturwissenschaften 49, 299, 464 (1962).

[41] A. *Weiss* u. G. *Hofmann*, Z. Naturforsch. 15b, 679 (1960); S. *Scavnicar*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 118, 248 (1963).

[42] A. *Weiss*, G. *Nagorsen* u. A. *Weiss*, Z. anorg. allg. Chem. 274, 151 (1953); D. *Grdenic* u. S. *Scavnicar*, Acta crystallogr. 8, 275 (1955); K. *Aurivillius*, ibid. 16, A 25 (1963).

[43] D. *Grdenic* u. F. *Zado*, J. chem. Soc. (London) 1962, 521.

[44] A. *Weiss*, S. *Lyng* u. A. *Weiss*, Z. Naturforsch. 15b, 678 (1960).

[45] A. *Weiss*, S. *Nagorsen*, S. *Lyng* u. A. *Weiss*, Angew. Chem. 74, 119 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 115 (1962).

[46] E. *Hayek*, Z. anorg. allg. Chem. 223, 382 (1935).

[47] K. *Aurivillius*, Acta chem. scand. 8, 523 (1954).

[48] A. *Tulinsky*, C. R. *Worthington* u. E. *Pignataro*, Acta crystallogr. 12, 623 (1959).

[49] C. C. *Addison* u. A. *Walker*, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 242.

[50] G. M. *Kurdyumov* u. K. N. *Semenenko*, Nachr. Moskauer Univ. (russ.) 12, Ser. Mathematik, Mechanik, Astronomie, Physik, Chemie No. 3, 265 (1957); Chem. Abstr. 52, 6995e (1958).

[51] H. D. *Hardt*, Z. anorg. allg. Chem. 293, 47 (1957).

[52] A. *Gupta*, Sci. and Cult. (Calcutta) 25, 426 (1960); Chem. Zbl. 132, 13467 (1961).

[53] H. D. *Hardt* u. F. *Stavenow*, Z. anorg. allg. Chem. 301, 267 (1959).

[54] A. G. *Ostroff* u. R. T. *Sanderson*, J. inorg. nuclear Chem. 9, 45 (1959).

[55] G. *Denk*, Chem. Ber. 92, 2236 (1959).

[56] W. P. *Binne*, Acta crystallogr. 4, 471 (1951).

[57] H. *Bode* u. E. *Voss*, Electrochimica Acta 1, 318 (1959).

[58] L. E. *Orgel*, Nature (London) 187, 504 (1960); H. D. *Hardt* u. W. *Möller*, Z. anorg. allg. Chem. 313, 57 (1961); K. *Starke*, J. inorg. nuclear Chem. 13, 254 (1960).

[59] G. *Bergerhoff*, Z. anorg. allg. Chem. 299, 328 (1959).

[60] H. *Stamm* u. H. *Wintzer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2212 (1938).

[61] J. K. *Bouknight* u. G. *McP. Smith*, J. Amer. chem. Soc. 61, 28 (1939).

[62] G. *McP. Smith* u. W. L. *Sexmon*, J. Amer. chem. Soc. 46, 1325 (1924).

[63] A. *Bernardi* u. G. *Rossi*, Gazz. chim. ital. 52, 140 (1922).

[64] K. *Takai*, Bull. chem. Soc. Japan 28, 403 (1955).

[65] A. *Baroni*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 22, 76 (1939).

[66] A. *Naumann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 313 (1910).

[67] E. *Blasius* u. K. *Riebartsch*, Z. analyt. Chem. 176, 336 (1960).

[68] B. *Reuter* u. C. G. *Beuthe*, Angew. Chem. 72, 594 (1960); B. *Reuter* u. H. W. *Levi*, Z. anorg. allg. Chem. 291, 254 (1957).

[69] G. *Bergerhoff* u. E. *Schultze-Rhonhof*, unveröffentlicht.

[70] K. H. *Lieser*, Z. anorg. allg. Chem. 305, 255 (1960).

[71] Siehe [23], Bd. 2, Tl. 3, S. 99.

[72] K. H. *Lieser*, Z. anorg. allg. Chem. 305, 133 (1960).

[73] E. *Hayek*, Mh. Chem. 68, 29 (1936).

[74] H. *Morse*, Z. physik. Chem. 41, 709 (1902).

[75] I. *Lindqvist*, Acta crystallogr. 7, 636 (1954).

[76] A. M. *Golub* u. W. W. *Skopenko*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 138, 601 (1961); Chem. Zbl. 134, 6151 (1963).

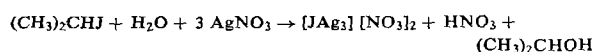
Tabelle 3. Verbindungen, die als Metallo-Komplexe formuliert werden können.

Zentralatom	Stöchiometrie des Komplex-Ions	Bekannte Gegen-Ionen	Struktur des Komplex-Ions	Lit.
C	$[\text{CHg}_3\text{O}]^+$	Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , MnO_4 u.a.	Gerüst	[33]
N	$[\text{NHg}_2]^+$	Br^- , J^- , OH^- , F^-	Gerüst	[34]
	$[(\text{NH})_2\text{Hg}_3]^{2+}$	SO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} , HPO_4^{2-}	Schicht	[35]
	$[(\text{NH}_2)\text{Hg}]^+$	$(\text{HgBr}_3, \text{Br})^-$	Kette	[36]
	$[\text{N}(\text{SO}_3)\text{Hg}]^-$	Br^- K^+	Kette	[37] [38]
P	$[\text{PAg}_6]^{3+}$	NO_3	Gerüst	[39]
	$[\text{PHg}_2]^+$	HgCl_3		[40]
As	$[\text{AsAg}_6]^{3+}$	NO_3		[39]
Sb	$[\text{SbAg}_6]^{3+}$	NO_3		[39]
O [*]	$[\text{O}(\text{HgCN})_2]$	Cl^-	zweischaliger Komplex	[41]
	$[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+$	Cl^- , ClO_4^- , PF_6^-		[42]
	$[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$	ClO_3^- , BrO_3^-	Kette	[43]
	$[\text{OH Hg}]^+$	SO_4^{2-} , SeO_4^{2-}		[44]
	$[\text{O}_2\text{Hg}_3]^{2+}$	ClO_4^{2-}	Schicht	[45]
		Cl^-		[46]
	$[\text{OBe}_4]^{6+}$	CH_3COO^-	zweischaliger Komplex	[47]
		NO_3^-		[48]
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	zweischaliger Komplex	[49]
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$		[50]
		CO_3^{2-}		[51]
	$[\text{OZn}_4]^{6+}$	CH_3COO^-		[52]
	$[\text{OZn}_3]^{4+}$	SO_4^{2-}		[53]
	$[\text{O}_2\text{Cd}_2]^{3+}$	SO_4^{2-}		[54]
	$[\text{OPb}_2]^{2+}$	SO_4^{2-}		[55]
		SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-}		[56]
	$[\text{OFe}_3]^{7+}$	CH_3COO^-		[57]
S	$[\text{SAg}_3]^+$	NO_3	Gerüst	[58]
	$[\text{SAg}_4]^{2+}$	SO_3^{2-}		[59]
		SO_4^{2-}	Gerüst	[60]
	$[\text{SHg}_2]^{2+}$	ClO_4^-		[39]
		CH_3COO^-		[61, 62]
		J^-		[63]
		Cl^-		[64]
	$[\text{S}_2\text{Hg}_3]^{2+}$	Cl^- , NO_3		[65]
		ClO_4		[40]
		J^-		[62]
	$[\text{SCd}_3]^{4+}$	J^-		[64]
	$[\text{SCd}_2]^{2+}$	X^-		[66]
	$[\text{SPb}_2]^{2+}$	X^-		[31]
	$[\text{STl}_3]^+$	Cl^-		[31]
	$[\text{STl}_6]^{4+}$	SO_3^{2-}		[67]
Se	$[\text{SeHg}_2]^{2+}$	X^-	Gerüst	[68]
	$[\text{Se}_2\text{Hg}_3]^{2+}$	Cl^-		[31]
Te	$[\text{TeAg}_7]^{5+}$	NO_3	Gerüst	[40]
	$[\text{TeAg}_8]^{6+}$	NO_3		[69, 70]
	$[\text{Te}_2\text{Hg}_3]^{2+}$	Cl^- , Br^-		[70]
Cl	$[\text{ClAg}_2]^+$	NO_3^-		[71]
	$[\text{Cl}_2\text{Zn}_2]^{2+}$	SO_4^{2-}		[29]
Br	$[\text{BrAg}_2]^+$	F^-		[72]
		NO_3		[29]
I	$[\text{JAg}_3]^{2+}$	NO_3	Kette	[4]
		ClO_4		[46]
	$[\text{JAg}_2]^+$	F^-		[72, 73]
	$[\text{J}_2\text{HgAg}_2]^{2+}$	NO_3		[74]
Pseudohalogen-Komplexe	$[(\text{CN})\text{Ag}_3]^{2+}$	NO_3	Gerüst	[29, 75]
	$[(\text{SCN})\text{Ag}_3]^{2+}$	NO_3		[29, 75]
	$[(\text{SeCN})\text{Ag}_3]^{2+}$	NO_3 , ClO_4		[76]

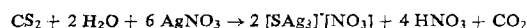
[*] Hierher gehört ein kleiner Teil der „basischen Salze“; der überwiegende Teil bildet Strukturen der Gruppen 1, 2 und 3.

Zugabe von OH^- - bzw. O^{2-} -Ionen. Die Bildung von Komplexen mit zentralem Stickstoffatom ist mit Ammoniak als A(1)-Lieferant bisher nur bei Quecksilber bekannt, bei dem die große Schwerlöslichkeit der „Salze der Millonschen Base“ die treibende Kraft sein dürfte. Phosphin kann mit Quecksilber- oder Silberverbindungen Phosphor-Komplexe geben.

Bei diesen Darstellungsverfahren pflegen die Verbindungen aber bestenfalls mikrokristallin anzufallen. Größere Kristalle lassen sich erhalten, wenn A(1) durch chemische Reaktion langsam entsteht. Von der Reihe Methyljodid/Isopropyljodid/2,4-Dinitroiodbenzol bildet nur die mittlere Verbindung mit konzentrierter Silbernitratlösung gröber kristallines Triargentoiodnitrat:



Für die Lieferung von Schwefel zur Darstellung von größeren Triargento-schwefelnitrat-Kristallen läßt sich Schwefelkohlenstoff verwenden:



Die Kristallgröße läßt sich weiter steigern, wenn sich die Verbindungen in Kieselsäuregallerten bilden. In diesem kolloiden Kapillarsystem wird der Kristallkeim festgehalten und kann doch durch die diffusionsbedingte, allseitige Stoffzufuhr wachsen. Von $[\text{Ag}_3] [\text{NO}_3]$ wurden beispielsweise bis zu 1 mm große Kristalle in gut ausgebildeten Rhomboedern erhalten.

Die Kapillarstruktur einer silbernitratthaltigen Kieselsäuregallerte zeigt sich sehr schön, wenn man die Gallerte mit einem Reduktionsmittel überschichtet. Es wachsen dann bis zu 1 cm lange Silber-Whisker, deren Fadenrichtung nach Drehkristallaufnahmen immer die [110]-Richtung ist.

3. Struktur von Metallo-Komplexen

Bis heute sind erst die Strukturen von wenigen Metallo-Komplexen bekannt. Alle sind Vertreter der früher beschriebenen Komplex-Typen.

So ist das Tris - chloromercuro - sauerstoff - chlorid $[\text{O}(\text{HgCl})_3]\text{Cl}$ als ein zweischaliger oder Über-Komplex anzusprechen (Abb. 1). Das zentrale Sauerstoffatom ist in der ersten Sphäre im Abstand von 2,06 Å (Summe der kovalenten Radien: 2,10 Å) trigonal pyramidal [77] von drei Quecksilberatomen umgeben; diese sind wiederum mit Chlor im Abstand 2,29 Å (Hg-Cl-Abstand im HgCl_2 : 2,34 Å) verknüpft, so daß eine zweite Sphäre kovalent

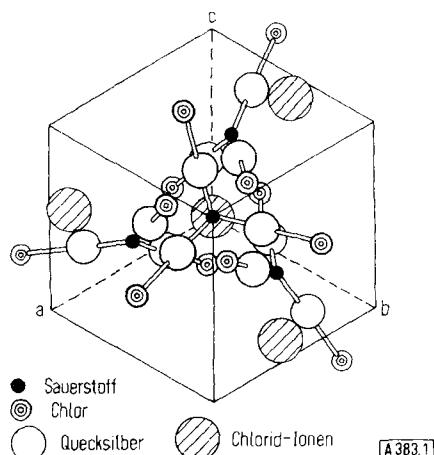


Abb. 1. Projektion der $[\text{O}(\text{HgCl})_3]\text{Cl}$ -Struktur in Richtung einer der dreizähligen Achsen [42].

[77] K. Aurivillius, Acta crystallogr. 16, A 25 (1963).

gebundener Liganden um das zentrale Sauerstoffatom entsteht. Demgegenüber ist das Chlorid-Ion im Abstand von 2,99 und 3,09 Å vom Quecksilber als außerhalb des Komplexes liegend zu betrachten. Ein weiteres Beispiel liegt im $[\text{OBe}_4] [\text{CH}_3\text{COO}]_6$, dem „basischen Berylliumacetat“, vor. Hier ist ein zentrales Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Berylliumatomen umgeben; die Carboxylgruppen verknüpfen jeweils zwei der Berylliumatome chelatartig, so daß ein inneres Komplexsalz entsteht. Die Berylliumatome erhalten dadurch die Koordinationszahl vier wie das Sauerstoffatom, so daß die Verbindung auch als ein vierkerniger Komplex des Berylliums aufgefaßt werden könnte, doch hat das Sauerstoff-Atom ohne Zweifel zentrale Bedeutung.

Das „basische Quecksilberchlorat“ (Hydrido-mercuro-sauerstoff-chlorat) $[\text{OH Hg}] [\text{ClO}_3]$ bildet einen Kettenkomplex (Abb. 2). In ihm folgen Sauerstoff- und Queck-

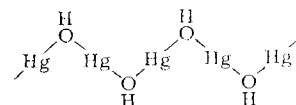


Abb. 2. Kettenstruktur des $[\text{OH Hg}][\text{ClO}_3]$ -Komplexes (Anionen nicht abgebildet).

silber-Atome alternierend aufeinander. Der Sauerstoff hat durch die zusätzliche Bindung zum Wasserstoff die Koordinationszahl drei, Quecksilber nur zwei, denn die Chlorat-Ionen liegen im Ionenbindungs-Abstand. Ähnlich gebaut ist das „Quecksilberamidobromid“, $[(\text{NH}_2)\text{Hg}]\text{Br}$. Ketten aus sich abwechselnden Quecksilber- und Stickstoff-Atomen durchziehen das Gitter. Die Koordinationszahl des Stickstoffs beträgt vier, so daß Stickstoff als Zentralatom anzusprechen ist.

Die Klasse der Schichten-Komplexe ist durch die Mercuro-Sauerstoff-Verbindung $[\text{O}_2\text{Hg}_3][\text{SO}_4]$ und das „Quecksilberimidobromid“ $[(\text{NH})_2\text{Hg}_3][\text{HgBr}_3]\text{Br}$ vertreten. Nach der vorläufigen Strukturbestimmung bilden Quecksilber und Sauerstoff bzw. Stickstoff weitmaschige Netze, in die die Gegenionen eingelagert sind (Abb. 3).

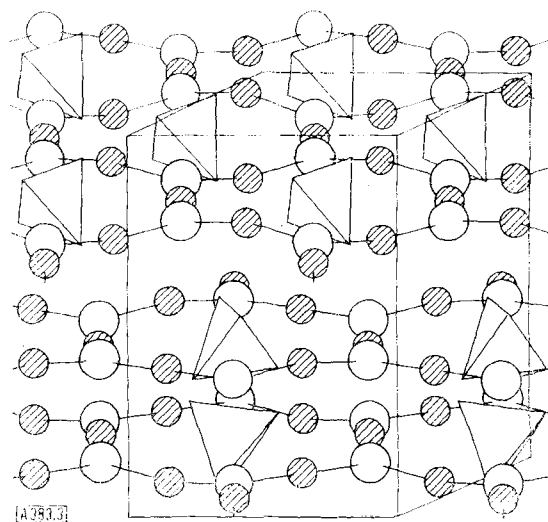


Abb. 3. Ausschnitt aus drei Schichten des $[\text{O}_2\text{Hg}_3][\text{SO}_4]$. Nach [45]. Die oberste Schicht ist nach hinten fortgesetzt.

Kreise: Sauerstoff; schraffierte Kreise: Quecksilber; Tetraeder: Sulfat.

Mit der Koordinationszahl drei ist das Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Atom das Zentralatom des Komplexes. Die Sulfatgruppen beim Tri-mercuro-disauerstoff-sulfat sind ionogen gebunden (Hg-O-Abstand im Komplex: 2,03 Å; Abstand Hg-OSO₃: 2,47 Å).

Beispiele für Gerüstkomplexe sind Di-mercuro-stickstoff-Salze wie [NHg₂]Br, Di-mercuro-phosphor-chloromercurat [PHg₂][HgCl₃] und Tri-argento-schwefelnitrat [SAg₃][NO₃]. Die Mercuro-Komplexe bilden eine Tridymit-Struktur, in der das tetraedrisch koordinierte Silicium durch Stickstoff bzw. Phosphor ersetzt

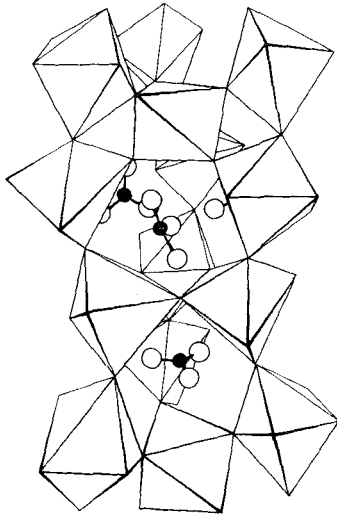


Abb. 4

Abb. 4. Gerüststruktur des [SAg₃][NO₃]-Komplexes mit SAg₆-Polyedern und Nitrat-Ionen (● = N; ○ = O).

ist und Quecksilber an die Stelle des zweifach koordinierten Sauerstoffs tritt. In den Hohlräumen zwischen den Tetraedern befinden sich die Gegen-Ionen. Ähnlich enthält das kubisch kristallisierende [SAg₃][NO₃] nahezu trigonal prismatische Baugruppen SAg₆ [78], die zu einem dreidimensionalen Gerüst über gemeinsame Ecken verknüpft sind (Abb. 4).

Die Hohlräume bieten den ionogen gebundenen Nitratgruppen ausreichend Platz.

4. Voraussetzungen der Bildung von Metallo-Komplexen

Betrachtet man alle beschriebenen Strukturen von Metallo-Komplexen, so fällt auf, daß Insel- und Mehrkernkomplexe nicht vertreten sind. Beiden Typen ist gemeinsam, daß ihre Baugruppe durch ein Metallatom abge-

[78] Die früher veröffentlichte Struktur [59] wurde inzwischen nach der Methode der kleinsten Quadrate auf einer IBM 704 verfeinert. Das Programm gestattete, die plane Anordnung der Nitratgruppe sowie den N-O-Abstand mit 1,218 Å [79] vorzugeben und nutzte zur Gewichtssetzung die Differenzen $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$ mit $w = 1/(F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}})^2 + 0,5$ [80]. Es wurde ein Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 14\%$ (nur mit $F \neq 0$) erreicht. Abschließend wurden folgende Parameter erhalten:

Ag: 12b;	
x = 0,3084 ± 2	y = 0,9942 ± 3 z = 0,3582 ± 2 B = 2,82 ± 5
S: 4a;	
x = 0,1367 ± 8	B = 2,3 ± 1
N: 4a;	
x = 0,414 ± 1	B = 1,2 ± 2
O: 12b;	
x = 0,532 y = 0,318 z = 0,391	

schlossen sein müßte; ein hypothetischer Inselkomplex [SAg₃]⁺ und ein Zweikernkomplex [Ag₂SAg₂SAg₂]²⁺ besäßen Metallatome der Koordinationszahl eins. Offenbar ist die Tendenz, zur Bildung derartiger Anordnungen sehr gering.

Bei der Suche nach Gründen für dieses Verhalten stößt man darauf, daß kationische Zentralatome bei der Anlagerung von Liganden Hybridbahnen und damit ein mehr oder weniger hochsymmetrisches Koordinationspolyeder ausbilden. Anionische Liganden dagegen können durchaus durch eine einfach besetzte p-Atombahn, d. h. einseitig gebunden sein. Sieht man beispielsweise im Sulfat-Ion von Doppelbindungsanteilen ab, so läßt sich seine Elektronenstruktur folgendermaßen aufbauen: Schwefel mit dem Grundzustand s²p⁴ gibt zwei Elektronen ab und besetzt mit den verbleibenden s¹p³-Elektronen vier neue, tetraedrisch ausgerichtete, gleichwertige Bahnen. Diese Hybridbahnen überlappen mit den einfach besetzten p-Atom Bahnen von vier Sauerstoff-Ionen in der Konfiguration s²p⁵, die durch Aufnahme von vier Elektronen – zwei vom Schwefel, zwei durch Bildung der Gegen-Ionen – entstanden sind.

Postuliert man, hiervon ausgehend daß anscheinend das elektropositivere Atom eines Komplexes, unabhängig davon, ob es Zentralatom oder Ligand ist, immer stärker zur Hybridisierung neigt als das elektronegativere, so wird der Aufbau der Metallo-Komplexe verständlich. In diesen ist im allgemeinen schon das negative Atom (Zentralatom) hybridisiert. Der positive Ligand wird daher erst recht Hybride bilden. Da bei einer Hybridbildung aber mindestens zwei Bindungen in zwei Richtungen möglich werden, kann der Ligand die Baugruppe nicht abschließen, d. h. nicht einzähnig sein. Er wird sich vielmehr an ein zweites Zentralatom anlagern, wobei mehrkernige Komplexe entstehen, oder er wird sich unter Bildung eines zweischaligen Komplexes durch einen weiteren anionischen Liganden absättigen. Umgekehrt ist die Bildung zweischaliger Komplexe mit kationischem Zentralatom nicht zu erwarten, weil dann ein kationisches Element die Baugruppe abschließen müßte. So ist das von Werner zitierte Beispiel [Co(NH₃)₅NCSAg][NO₃]₃ [16] wahrscheinlich anders gebaut. Eine Ausnahme bildet allein das Wasserstoffatom. Infolge seiner Kleinheit wird es weitgehend in die Elektronenhülle seines Bindungspartners einbezogen, so daß Hydroxo-Komplexe nicht als zweischalige Komplexe, Hydroxyde nicht als Komplexverbindungen zu bezeichnen sind.

Aus der Struktur der Metallo-Komplexe folgt ferner, daß nicht jedes Element am Aufbau derartiger Komplexe beteiligt sein kann. Wie Tabelle 3 zeigt, eignen sich hierzu zwar alle anionisch auftretenden Elemente, von den kationischen Elementen aber nur solche, die sich durch eine niedrige spezifische Koordinationszahl auszeichnen. Erstens muß laut Definition die Koordinationszahl der Liganden geringer sein als die der Zentralatome, zweitens gehören Liganden aus räumlichen Gründen nur in besonderen Fällen zu mehr als zwei

[79] R. L. Sass, R. Vidale u. J. Donohue, *Acta crystallogr.* 10, 567 (1957).

[80] C. Scheringer, *Acta crystallogr.* 16, 546 (1963).

Koordinationspolyedern. Diese Forderung erfüllen z. B. Elemente der B-Gruppen des Periodensystems. Nach Orgel [81] ist dieses Verhalten bei Ionen, die eine d^{10} -Elektronenkonfiguration besitzen, auf die Ausbildung eines d-s-Hybrids zurückzuführen, für das die Anregungsenergie besonders bei den Ionen Cu^+ , Ag^+ , Au^+ und Hg^{2+} relativ gering ist. Die Kristallfeldtheorie zeigt, daß dann eine oktaedrische Umgebung so stark verzerrt wird, daß zwei starke lineare Bindungen übrigbleiben. – Eine zweite Gruppe von Elementen mit scheinbar niedriger Koordinationszahl bildet Ionen, die außer zehn d-Elektronen noch s-Elektronen besitzen. Ein Hybrid aus s- und p-Funktionen besetzt das Atom nun teilweise mit eigenen Elektronen und erzwingt dadurch die Ausbildung ausgesprochen unsymmetrischer und niedriger Koordinationen. Strukturen von Verbindungen des Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} und Sb^{3+} liefern hierfür zahlreiche Beispiele.

5. Verhalten von Metallo-Komplexen

Lieser bestimmte die Stabilitätskonstanten von Argento-halogen-Komplexen [82] in wäßriger Lösung; sie nehmen mit der Größe des Zentralatoms zu. Es ist aber nicht bekannt, in welchem Maße die Koordinationstendenz der metallischen Liganden in Lösung

- [81] L. E. Orgel, J. chem. Soc. (London) 1958, 4186; J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, Advances inorg. Chem. Radiochem. 2, 34 (1960).
[82] K. H. Lieser, Z. anorg. allg. Chem. 304, 296 (1960).

durch angelagerte Wassermoleküle befriedigt wird. In Konkurrenzreaktionen kann die Rolle von Zentralatom und Ligand vertauscht werden, so daß sich Komplexe mit kationischem Zentralatom bilden. So werden beispielsweise alle Argento-Komplexe zerstört, wenn sie mit stickstoff-haltigen Molekülen zusammentreffen, wie Ammoniak oder Acetonitril. Sofort bildet sich der entsprechende Silber-Komplex.

Bei den Metallo-Komplexen überwiegen die polynuclearen Komplexe. Unter ihren Reaktionen heben sich diejenigen hervor, bei denen das Komplex-Ion stabil bleibt und die Verbindungen Ionenaustauschereigenschaften annehmen. So gelang es Lieser, Nitrat-Ionen im $[\text{JAg}_3][\text{NO}_3]_2$ gegen Hydroxyd- oder Chlorid-Ionen auszutauschen. Im $\text{K}[\text{NHg}(\text{SO}_3)]$ konnten Weiss et al. Alkali-Ionen durch Tetraalkylammonium-Ionen ersetzen. Ebenso erhält man aus $[\text{S}_2\text{Hg}_3]\text{Cl}_2$ mit verdünnter Salpetersäure das $[\text{S}_2\text{Hg}_3][\text{NO}_3]_2$ [40] oder kann in das Gerüst des $[\text{CHg}_3\text{O}]^+$ -Ions nahezu beliebige Gruppen einbauen [33].

Diese chemischen Eigenschaften zeigen besonders deutlich, wie sehr es berechtigt ist, Baugruppen aus Gittern auch dann herauszugreifen, wenn sie als „unendlich“ ausgedehnte Bestandteile einer Komplexverbindung auftreten.

Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. O. Schmitz-DuMont und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Eingegangen am 2. Dezember 1963 [A 383]

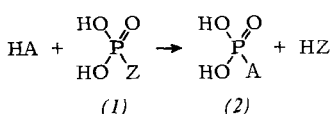
Phosphorylierungsmittel – Bauprinzip und Reaktionsweise

VON V. M. CLARK, D. W. HUTCHINSON, A. J. KIRBY UND S. G. WARREN
UNIVERSITY CHEMICAL LABORATORY, CAMBRIDGE (ENGLAND)

Phosphorylierungsmittel übertragen die Gruppe $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-$ in freier oder veresterter Form. Zahlreiche Phosphorylierungsmittel lassen sich als P-XYZ-Systeme auffassen; dabei muß das Element oder die Gruppe Z in der Lage sein, die Elektronen der P-X-Bindung aufzunehmen. Außer einer Systematik der P-XYZ-Verbindungen werden viele Beispiele für Phosphorylierungen aus Chemie und Biochemie angegeben.

I. Die Phosphorylierung

Die Phosphorylierung von Alkoholen zu Phosphorsäureestern [(2), $\text{A} = \text{RO}-$], von Aminen zu Amidophosphorsäuren [(2), $\text{A} = \text{R}-\text{NH}-$] und von Phosphorsäure- zu Pyrophosphorsäureestern [(2), $\text{A} = (\text{RO})_2\text{P}(\text{O})-$] erfordert die Addition einer Phosphorylgruppe, $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-$, an ein nucleophiles Zentrum.



Dies kann zum Beispiel erreicht werden, wenn die Gruppe Z, die an das Phosphoratom des phosphorylierenden Mittels (1) gebunden ist, leicht als Z^\ominus eliminiert wird. Man sollte erwarten, daß Substanzen vom Typ (1) mit Säureanhydridcharakter phosphorylierend wirken. Phosphorsäure ist jedoch dreibasisch, so daß die freien Hydroxylgruppen von (1) mit einem externen nucleophilen Partner konkurrieren und zur Bildung von polymeren Nebenprodukten führen können. In der Praxis sind Reagentien des Anhydrid-Typs nur nützlich, wenn sie zwei Schutzgruppen tragen, wie zum Beispiel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ [1].

Viele der natürlich vorkommenden Phosphor-Verbindungen sind Mono- oder Diester von Ortho-, Pyro- oder