

Reaktivität von der Struktur erklären können. Polare Effekte sowie radikalstabilisierende Effekte ungesättigter Substituenten wie Vinyl- und Phenylgruppen müssen gesondert berücksichtigt werden. Die vorgenommene Analyse darf nur als Ansatzpunkt für die exakte Erklärung der Reaktivitätsverhältnisse in der Radikalchemie gelten.

Was benötigt man nun, damit sich diese Ansatzpunkte zu einer quantitativen Theorie entwickeln können? Es sind zum einen mehr kinetische Daten, insbesondere über die Selektivität freier Radikale, zum anderen bessere Kenntnisse über den Übergangszustand aliphatischer radikalischer Reaktionsschritte nötig, z.B. der Substitution. Sehr aussichtsreich scheint in dieser Hinsicht die Arbeitsrichtung der Molekularstrahl-Streuexperimente zu sein^[62], wodurch Größen wie

[62] D. R. Herschbach, *Advan. Chem. Phys.* 10, 319 (1966); R. Wolfgang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 16, 15 (1965); *Sci. Amer.* 214, Nr. 1, S. 82 (1966); J. B. Dence, H. B. Gray u. G. S. Hammond: *Chemical Dynamics*, Benjamin, New York 1968; *Nachr. Chem. Techn.* 17, 245 (1969).

z.B. der Reaktionsquerschnitt erhalten werden und mit denen Stoßkomplexe studiert werden können. Schließlich benötigt man bessere Kenntnisse der Energieverhältnisse des Grundzustandes der Reaktionen, also z.B. eine quantitative Theorie der Bindungsdissoziationsenergien^[11]. Der quantenchemischen Behandlung der σ -Bindung kann hier besondere Bedeutung zukommen.

Bei den im Institut für Organische Chemie der Universität München und im Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster durchgeführten Arbeiten erfreute ich mich der hervorragenden Zusammenarbeit mit einer Gruppe interessierter und fähiger Mitarbeiter, deren Namen sich in den Literaturzitaten finden. Unsere Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Max-Buchner-Forschungsstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, unterstützt. Allen diesen Institutionen sei hierfür gedankt.

Eingegangen am 20. Januar 1970 [A 791]

Die Ionisation (Heterolyse) kovalenter Verbindungen als koordinationschemische Erscheinung

Von Viktor Gutmann^[*]

Die Ionisation einer kovalenten Verbindung in Kation und Anion ist ein koordinationschemisches Phänomen. Die Ionen bilden sich unter Koordination entweder durch nucleophilen Angriff eines Elektronenpaardonors oder durch elektrophilen Angriff eines Elektronenpaaracceptors. Der dielektrisch bedingte Anteil der Ionisation beeinflußt lediglich ihr Ausmaß. Es wird gezeigt, daß die Ionisation in der Regel mit steigender Donorstärke des Donors bzw. mit steigender Acceptorstärke des Acceptors zunimmt. Bei gegebenem M nimmt die Ionisierbarkeit der M-X-Bindung in der Reihe X = Fluorid < Chlorid < Bromid < Jodid zu. Diese allgemeingültigen Gesichtspunkte werden anhand von Beispielen diskutiert.

1. Einleitung^[**]

Unter dem Ionisierungsvermögen eines Stoffes, z.B. eines Lösungsmittels, wird die Fähigkeit verstanden, aus Molekülen Kationen und Anionen zu bilden. Die Voraussetzungen der Ionenbildung als Folge der heterolytischen Spaltung einer kovalenten Bindung blieben in den vielen Jahrzehnten seit *Arrhenius* jedoch weitgehend unklar, zumal die Begriffe Ionisation (Ionenbildung) und Ionendissoziation (Dissoziation von Ionenassoziaten) vielfach nicht auseinandergehalten wurden.

[*] Prof. Dr. V. Gutmann
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
A-1060 Wien, Getreidemarkt 9 (Österreich)

[**] In diesem Aufsatz wurden folgende Abkürzungen verwendet: acac: 2,4-Pentandionat (Acetylacetonat); en: Äthylen-diamin; Et: Äthyl; Me: Methyl; Ph: Phenyl. Die Abkürzungen für die Lösungsmittel findet man in Tabelle 2.

Unter einem ionisierenden Lösungsmittel wird meist ein solches verstanden, welches elektrisch leitende Lösungen zu bilden vermag. Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung wird aber nur durch nicht assoziierte Ionen und nicht durch Ionenassoziate wie Ionenpaare bedingt.

Da der Vorgang der Dissoziation von Ionenassoziaten von der Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösung in erheblichem Maße abhängt, ist es verständlich, daß man die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels als Maß für sein Ionisierungsvermögen heranzuziehen versuchte. Dies allein mußte aber, da die Ionisation einer kovalenten Bindung selbst durch hohe Dielektrizitätskonstanten nicht bewirkt werden kann, zu zahllosen Widersprüchen führen. Perchlorsäure ist in Wasser (DK = 81) vollständig, aber in wasserfreier Schwefelsäure (DK = 80) überhaupt nicht dissoziiert, und Triphenylchlormethan ist in Wasser nicht, in wasserfreier Schwefelsäure aber praktisch vollständig dissoziiert.

2. Das elektrostatische Modell

Wird ein aus Ionen bestehender Stoff, ein Ionenkristall, gelöst, so wird die für den Lösungsvorgang erforderliche Energie zumindest größtenteils durch den Vorgang der Ionensolvatation bereitgestellt. Die Solvatbindungen zwischen Ion und Lösungsmittelmolekül sind häufig teilweise elektrostatischer Natur, so daß durch die Polarität der Lösungsmittelmoleküle die Solvatation mitbestimmt wird. Da bei rein elektrostatischer Wechselwirkung auch für die Ionensolvatation die Dielektrizitätskonstante von Bedeutung ist, werden Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment als Kriterien für die ionisierenden Eigenschaften eines Lösungsmittels angesehen^[1-4].

Diese Vorstellungen ermöglichen jedoch keine befriedigende Beschreibung der Bildung von Ionen als Ergebnis der heterolytischen Spaltung einer kovalenten Bindung.

3. Allgemeine Beschreibung der Ionisation durch Koordination

Wohl hat schon Meerwein^[5] auf die Bedeutung der Komplexbildung „zur Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte“ eindringlich hingewiesen, doch hatte er die Ionisation an sich noch nicht als koordinationschemisches Phänomen erkannt. In der organischen Chemie spielen komplexchemische Gesichtspunkte eine überragende Rolle bei der Interpretation des gesamten Reaktionsgeschehens, zu dem auch die ionisch verlaufenden Reaktionen gehören. Bei diesen liegen die Ionen im Gleichgewicht – wenn ein solches überhaupt erreicht wird – jedoch meist nur in minimalen Konzentrationen vor, und ihr intermediäres Auftreten ergibt sich meist nur aus den Reaktionsmechanismen.

Obgleich in der letzten Zeit in mehreren Übersichtsaufsätzen^[6-14] auf die Bedeutung der Koordination für die Ionisation und damit für die Einstellung von

- [1] E. S. Ames: Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms. Academic Press, New York 1966.
- [2] C. B. Monk: Electrolytic Dissociation. Academic Press, New York 1961.
- [3] R. W. Gurney: Ionic Processes in Solution. McGraw-Hill, London 1953.
- [4] C. W. Davies: Ion Association. Butterworth, London 1962.
- [5] H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927).
- [6] V. Gutmann in G. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, New York 1963, Bd. 1, S. 367; N. N. Greenwood, R. L. Martin u. H. J. Emeléus, J. Chem. Soc. 1950, 3030; 1951, 1328.
- [7] V. Gutmann, Oesterr. Chemiker-Z. 62, 326 (1961).
- [8] R. S. Drago u. K. F. Purcell, Progr. Inorg. Chem. 6, 271 (1964).
- [9] V. Gutmann u. U. Mayer, Monatsh. Chem. 100, 2048 (1969).
- [10] V. Gutmann: Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions. Springer, Wien 1968.
- [11] V. Gutmann, Chimia 23, 285 (1969); Chemie in unserer Zeit 4, 90 (1970).
- [12] V. Gutmann, Rec. Chem. Progr. 30, 169 (1969).
- [13] V. Gutmann in E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock u. A. G. Sharpe: New Pathways in Inorganic Chemistry. Cambridge University Press, London 1968.
- [14] V. Gutmann, Coord. Chem. Rev. 2, 239 (1967).

Ionengleichgewichten in Lösung – unter Einschluß der nichtwässrigen Medien – hingewiesen wurde, so ist diese Vorstellung doch zu wenig Allgemeingut und offenbar auch zu wenig präzisiert worden.

Die Beschreibung der Ionisation einer kovalenten Verbindung als koordinationschemisches Phänomen bedarf zwar in manchen Punkten noch der Ergänzung oder Modifizierung – vor allem was die quantitative Behandlung und die Reaktionsmechanismen betrifft – doch ist sie von so allgemeiner Bedeutung, daß ihre Darlegung anhand von Beispielen gerechtfertigt erscheint.

Ein vorwiegend kovalente Bindungen enthaltendes Molekül wird in einem kaum koordinierenden, wenn auch polaren Medium hoher Dielektrizitätskonstante, z. B. Nitrobenzol, nicht ionisiert und bildet in diesem nichtleitende Lösungen^[9]. Wie im folgenden anhand zahlreicher Beispiele gezeigt wird, tritt die Ionisation erst als Folge der Koordination ein^[9-14]; ihr Ausmaß wird jedoch auch von der Dielektrizitätskonstante des Mediums bestimmt. Es ist daher zweckmäßig, den koordinativ bedingten Anteil der Ionisation vom dielektrisch bedingten Anteil getrennt zu behandeln.

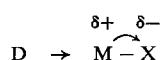
3.1. Der koordinativ bedingte Anteil

Die heterolytische Spaltung einer kovalenten Bindung zwischen verschiedenartigen Atomen,

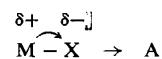


wird um so eher eintreten, je stärker durch äußeren Eingriff ein Elektronenschub vom elektropositiveren M zum elektronegativeren X bewirkt wird. Dieser wird erreicht

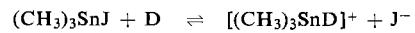
a) durch nucleophilen Angriff eines Elektronenpaar-donors D an M:



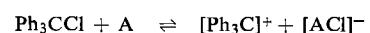
b) durch elektrophilen Angriff eines Elektronenpaar-acceptors A an X:



Die Koordination nach a) von Elektronenpaardonoren führt zur Stabilisierung der entstehenden Kationen, z. B.:



diejenige nach b) von Elektronenpaaracceptoren zur Stabilisierung der entstehenden Anionen, z. B.:



Wasser verdankt seine hervorragenden ionisierenden Eigenschaften unter anderem der Tatsache, daß es sowohl an Elektronenpaaracceptoren (wie Protonen oder zahlreiche Metallionen (über den Sauerstoff)) als auch an Anionen (unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen) koordinieren kann^[9].

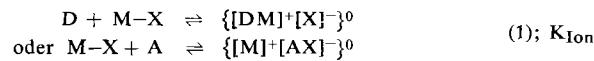
Während die Ionisation anorganischer Verbindungen häufig durch nucleophilen Angriff des Donors bewirkt wird, ist dies bei organischen Verbindungen mit tetra-koordiniertem Kohlenstoff schwieriger, sodaß eine Ionisation organischer Stoffe eher durch elektrophilen Angriff eines Acceptors zustandekommt.

Schließlich wird in Abschnitt 7 gezeigt, daß auch rein kovalente Bindungen, wie sie beispielsweise im Jodmolekül vorliegen, durch entsprechend starke Koordination ionisiert werden.

Die Ionisationsreaktionen können als Substitutionsreaktionen beschrieben werden. Fall a) bedeutet Substitution von X durch D an M und Fall b) Substitution von M durch A an X.

Die Angabe thermodynamischer Zustandsgrößen ermöglicht die exakte Beschreibung der Reaktionen. Für die Gleichgewichtslagen sind die Änderungen der freien Enthalpie maßgebend. Die Enthalpieänderung ΔH_{D-A} für die Bildung des Adduktes D·A in der Gasphase oder in einem „inerten“ Medium ist ein Maß der Bindungsstärke der errichteten Donor-Acceptor-Bindung. Die Ionisation wird um so weitgehender sein, je stärker die entstehenden koordinativen Bindungen im Vergleich zu den zu spaltenden Bindungen sind.

Zunehmender Ionencharakter der M-X-Bindung, d.h. zunehmende Unterschiede der Elektronegativitäten von M und X, bedingen erhöhte Bindungsstärke, sodaß hierdurch die Ionisation erschwert wird. Da die Ionisation durch Elektronenverschiebung innerhalb des Bereiches der M-X-Bindung zustandekommt, sind die Polarisierbarkeiten von Bedeutung: je größer diese, um so leichter erfolgt die Ionisation. Daher werden im allgemeinen Jodide leichter ionisiert als Fluoride; z.B. nimmt die Ionisation der Halogenwasserstoffe in der Reihe HF \ll HCl $<$ HBr $<$ HJ zu. In einem Medium geringer Dielektrizitätskonstante entstehen bei der koordinativ bedingten Ionisation Ionenassoziate, wie z. B. Ionenpaare:



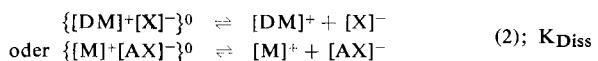
welche keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit der Lösung leisten. Als Ionisationskonstante K_{Ion} sei die Bildungskonstante der Ionenassoziate nach Gl. (1) in einem Medium der DK = 1 verstanden.

Größere Unterschiede in den Reaktionsentropien sind bei der Komplexbildung durch Neutraldonoren und durch Anionndonoren und vor allem beim Übergang von schwach solvatisierenden zu stark solvatisierenden Lösungsmitteln zu erwarten, wie im einzelnen später noch ausgeführt wird.

3.2. Der dielektrisch bedingte Anteil

Das Ausmaß der Dissoziation [Gl. (2)] der durch Koordination nach Gl. (1) entstandenen Ionenassoziate zu unabhängig voneinander wandernden Ionen hängt von der Dielektrizitätskonstante (DK) des

Mediums ab; die Dissoziationskonstante K_{Diss} nimmt mit steigender DK zu:



Als qualitatives Maß für die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften aprotischer Donorlösungenmittel können die in ihren Lösungen bestimmten Dissoziationskonstanten K_{Diss} für quaternäre Ammoniumsalze herangezogen werden.

Da bei zunehmender Dissoziation der Ionenassoziate entsprechend Gl. (2) die Konzentration der nach Gl. (1) entstandenen Ionenassoziate vermindert wird, erfolgt eine Störung des Ionisationsgleichgewichtes nach Gl. (1) durch die Dissoziation nach Gl. (2) [9].

Beim Vergleich von zwei Donorlösungsmitteln ähnlicher Dielektrizitätskonstante tritt der dielektrische Anteil der Ionisation praktisch überhaupt nicht in Erscheinung. Er ist aber zu berücksichtigen, wenn Lösungsmittel verschiedener Dielektrizitätskonstante betrachtet werden, und zwar um so stärker, je schwächer die Donoreigenschaften und je unterschiedlicher die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel sind [9].

In jedem Falle wird die Ionisation durch den koordinativ bedingten Anteil bewirkt und lediglich ihr Ausmaß durch das Zusammenspiel von koordinativ bedingtem und dielektrisch bedingtem Anteil der Ionisation bestimmt, wie an folgendem Beispiel demonstriert wird:

Zur Ionisation der Verbindung M-X stünden drei aprotische Donorlösungsmittel zur Verfügung, nämlich

D_1 mit der DK = 10 und mittlerer Donorstärke,
 D_2 mit der DK = 35 und mittlerer Donorstärke,
 D_3 mit der DK = 10 und hoher Donorstärke.

Es sei angenommen, daß in den beiden Lösungsmitteln mittlerer Donorstärke (D_1 und D_2) die Ionisationskonstanten für die koordinativ bedingte Ionenpaarbildung entsprechend Gl. (1) $K_{\text{Ion}} = 1$ und im Solvens hoher Donorstärke (D_3) $K_{\text{Ion}} = 3$ sei. Aufgrund der angenommenen Dielektrizitätskonstanten liegen die Dissoziationskonstanten für die Dissoziation der Ionenassoziate nach Gl. (2), K_{Diss} , für D_1 und D_3 bei $\approx 10^{-4}$ und für D_2 bei $\approx 10^{-3}$. Die Rechnung ergibt nun, daß M-X in einem Medium geringer DK, aber hoher Donorstärke (D_3) weitgehender ionisiert sein kann als in einem Medium höherer DK, aber nur mittlerer Donorstärke (D_2) (Tabelle 1).

Daher dürfen die Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen zum Vergleich der Säurestärke bzw. Basenstärke wohl in einem gegebenen Lösungsmittel, also

Tabelle 1. Ausmaß der Ionisation von M-X bei $c = 10^{-2}$ mol/l unter den willkürlich angenommenen Bedingungen.

Solvens	angenommene DK	K_{Diss}	Donorstärke	angenommene K_{Ion}	Ausmaß der Ionisation
D_1	10	10^{-4}	mittel	1	53 %
D_2	35	10^{-3}	mittel	1	75 %
D_3	10	10^{-4}	hoch	3	77 %

bei konstanter DK, herangezogen werden, nicht aber diejenigen einer bestimmten Säure oder einer bestimmten Base in Lösungsmitteln verschiedener DK. Obwohl NH_3 ein stärkerer Donor als Wasser ist, hat Chlorwasserstoff in flüssigem Ammoniak eine bedeutend kleinere Säurekonstante als in Wasser. Dies ist dadurch bedingt, daß in beiden Lösungsmitteln die Ionisation nach Gl. (1) ähnlich weitgehend erfolgt, die Ionenpaardissoziation nach Gl. (2) aber in Wasser dank seiner hohen DK dominiert. Andererseits sind die Säurekonstanten der Essigsäure in beiden Lösungsmitteln ähnlich, weil ihre Ionisation nach Gl. (1) in flüssigem Ammoniak bedeutend stärker ist als in Wasser.

In jedem Fall ist die Koordination nach Gl. (1) das auslösende und die Dielektrizitätskonstante des Mediums das regulierende Moment der Ionisation einer kovalenten Verbindung.

4. Ionisation durch nucleophilen Angriff von Donoren

Die Ionisation einer gegebenen $\text{M}-\text{X}$ -Verbindung durch nucleophilen Angriff eines Neutraldonors ist um so weitgehender, je stabiler das entstehende Kation $[\text{DM}]^+$ im Vergleich zum nicht ionisierten $\text{M}-\text{X}$ ist [9-14a]. Vielfach ist dies gleichbedeutend damit, daß die entstehenden koordinativen Bindungen $\text{D}-\text{M}$ stärker sein müssen als die Bindungen $\text{M}-\text{X}$, die bei der Ionisation gelöst werden müssen.

Die Bindungsstärke einer koordinativen Bindung wird bestimmt durch

1. die Donoreigenschaften des Donors,
2. die Acceptoreigenschaften des Acceptors,
3. sterische Einflüsse,
4. spezifische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen.

4.1. Donoreigenschaften der Donoren

Die Donorstärke eines Moleküls für die Bildung von Charge-transfer-Komplexen wird als absolute Moleküleigenschaft durch die Ionisierungsenergie angegeben [15].

Da das Ionisierungspotential eines Moleküls definiert ist durch die Energie, die erforderlich ist, um ein Elektron aus dem Molekülverband vollkommen zu entfernen, das Elektron aber bei der Errichtung einer $\text{D}-\text{A}$ -Bindung im Molekülverband verbleibt, ist es verständlich, daß die Betrachtung der Ionisierungspotiale keine Aussagen über die Elektronenpaardonoreigenschaften erbringen kann [14a]. Beispiels-

[14a] U. Mayer, Dissertation, Technische Hochschule Wien 1969.

[15] G. Briegleb: Elektronen - Donator - Akzeptor - Komplexe. Springer, Berlin 1961.

weise sind die Ionisierungspotiale für Pyridin und Xylool sehr ähnlich, ebenso wie für Methylamin und Benzol; CS_2 hat etwa dasselbe Ionisierungspotential wie NH_3 oder $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ und Hexan etwa dasselbe wie Äthanol.

Es ist daher zweckmäßig, die Donorstärke als relative Größe in Bezug auf einen Vergleichsacceptor zu definieren [16]. Die experimentelle Bestimmung des Ausmaßes der Wechselwirkung zwischen einem Donor und dem Vergleichsacceptor ist außerdem einfach, da ΔH - und ΔG -Werte für Donor-Acceptor-Reaktionen in einem möglichst inerten Lösungsmittel relativ leicht zugänglich sind.

Als Vergleichsacceptor wurde Antimon(v)-chlorid gewählt, welches mit zahlreichen Donoren 1:1-Addukte bildet.

$$\text{D} + \text{SbCl}_5 \rightleftharpoons \text{D}\cdot\text{SbCl}_5; -\Delta\text{H}_{\text{D}\cdot\text{SbCl}_5}$$

$$K_{\text{D}\cdot\text{SbCl}_5} = \frac{a_{\text{D}\cdot\text{SbCl}_5}}{a_{\text{D}} \cdot a_{\text{SbCl}_5}}$$

Die Untersuchung dieser Reaktionen mit mehreren Neutraldonoren in hochverdünnter Lösung in einem ziemlich inerten Medium, nämlich in 1,2-Dichloräthan, brachte das Ergebnis, daß die $\log K_{\text{D}\cdot\text{SbCl}_5}$ -

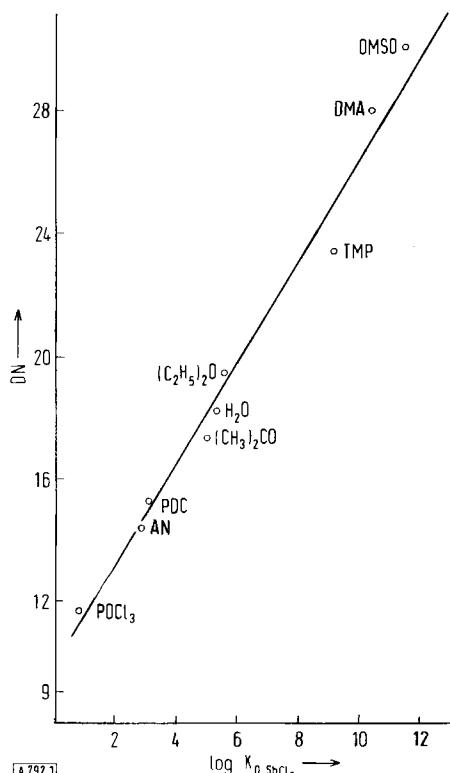


Abb. 1. Beziehung zwischen DN ($-\Delta\text{H}_{\text{D}\cdot\text{SbCl}_5}$) und $\log K_{\text{D}\cdot\text{SbCl}_5}$ für mehrere Donoren D .

Werte den $-\Delta\text{H}_{\text{D}\cdot\text{SbCl}_5}$ -Werten proportional sind [10-12, 14, 16, 17] (Abb. 1); die entropischen Anteile sind bei diesen Reaktionen demnach konstant.

$$a \log K_{\text{D}\cdot\text{SbCl}_5} + b = -\Delta\text{H}_{\text{D}\cdot\text{SbCl}_5} \rightleftharpoons DZ_{\text{SbCl}_5} \equiv DN$$

[16] V. Gutmann u. E. Wychera, Rev. Chim. Min. 3, 941 (1966).

[17] V. Gutmann u. E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 257 (1966).

Man ist daher berechtigt, die ΔH -Werte als Maß der Donoreigenschaften gegenüber $SbCl_5$ heranzuziehen. Die negativen ΔH_{D-SbCl_5} -Werte werden als *Donorzahl* DZ_{SbCl_5} , *Donorintensität* oder *Donizität* DN bezeichnet [10–12, 14, 16, 17]. Sie ist zugleich ein Maß der Nucleophilität oder der Lewis-Basenstärke.

Die Donizität bringt die gesamte Wechselwirkung eines Donors gegenüber $SbCl_5$, also einschließlich der elektrostatischen Wechselwirkungen, zum Ausdruck. Die Reaktionsenthalpien für zahlreiche D-A-Reaktionen bei Verwendung desselben Donors D sind der Acceptorstärke von A , z.B. Jod, Phenol, Trimethylzinnchlorid und zahlreichen Ionen von d-Metallen proportional [10, 16]. Auch hier sind die entropischen Anteile konstant.

Die Donizität eines Donorlösungsmittels bringt daher auch gegenüber diesen Aczeptoren die Donorstärke annähernd zum Ausdruck. Es ist aber eine unrealistische, obwohl sehr nützliche Approximation, die Donizität als eine Moleküleigenschaft zu betrachten; ihre streng quantitative Fassung ist unmöglich, weil die Fähigkeit zur Errichtung einer koordinativen Bindung auch von den Eigenschaften des Reaktionspartners abhängt. Die Donizität ist daher eine qualitative, bestenfalls halbquantitative Größe, ähnlich der Elektronegativität, welche dessen ungeachtet außerordentlich brauchbar ist.

In diesem Sinne hat sich die Donizität als nützlicher Wegweiser für die Beurteilung des Ionisationsvermögens eines Donors bewährt. Ein Donorlösungsmittel wirkt im allgemeinen umso stärker ionisierend, je höher seine Donizität und je höher seine Dielektrizitätskonstante sind (Tabelle 2).

Zur Erfassung des koordinativ bedingten Anteils können Leitfähigkeitsmessungen des Donor-Acceptor-Systems in einem möglichst inerten Medium genügend hoher Dielektrizitätskonstante, z.B. Nitrobenzol ($DN = 4.4$; $DK = 34.8$ bei $25^\circ C$) [9] herangezogen werden.

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Änderungen der Äquivalentleitfähigkeiten von $(CH_3)_3SnJ$ -Lösungen in Nitrobenzol ($c \approx 7 \cdot 10^{-2}$ mol/l) bei Zusatz von Donoren. Der Vergleich der Leitfähigkeiten bei bestimmten Molverhältnissen Donor : Acceptor zeigt ihre

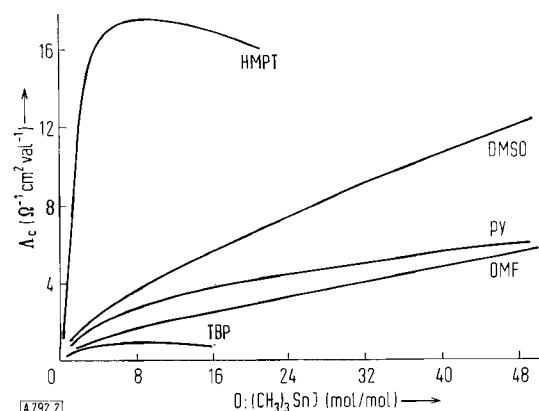


Abb. 2. Äquivalentleitfähigkeit von $7 \cdot 10^{-2}$ M $(CH_3)_3SnJ$ -Lösungen in Nitrobenzol in Gegenwart aprotischer Donorlösungsmittel, oberer Bereich.

Tabelle 2. DN und DK von Donorlösungsmitteln.

Lösungsmittel	DN	DK
1,2-Dichloräthan	—	10.1
Sulfurylchlorid	0.1	10.5
Tetrachloräthylen-carbonat	0.2	9.2
Thionylchlorid	0.4	9.2
Acetylchlorid	0.7	15.8
Benzoylchlorid	2.3	23.0
Nitromethan (NM)	2.7	35.9
Dichloräthylen-carbonat	3.2	31.8
Nitrobenzol (NB)	4.4	34.8
Essigsäureanhydrid	10.5	20.7
Phosphoroxidchlorid	11.7	14.0
Benzonitril	11.9	25.2
Selenoxidchlorid	12.2	46.0
Monochloräthylen-carbonat	12.7	62.0
Acetonitril (AN)	14.1	38.0
Sulfolan	14.8	42.0
Propylen-carbonat (PDC)	15.1	69.0
Benzylcyanid	15.1	18.4
Äthylensulfit	15.3	41.0
Isobutyronitril	15.4	20.4
Propionitril	16.1	27.7
Äthylene-carbonat	16.4	89.1
Phenylphosphoroxid-difluorid	16.4	27.9
Methylacetat	16.5	6.7
n-Butyronitril	16.6	20.3
Aceton	17.0	20.7
Äthylacetat	17.1	6.0
Wasser	18.0	81.0
Phenylphosphoroxid-dichlorid	18.5	26.0
Diäthyläther	19.2	4.3
Tetrahydrofuran (THF)	20.0	7.6
Diphenylphosphoroxid-chlorid	22.4	—
Trimethylphosphat (TMP)	23.0	20.6
Tributylphosphat (TBP)	23.7	6.8
Dimethylformamid (DMF)	26.6	36.1
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	27.8	28.9
Dimethylsulfoxid (DMSO)	29.8	45.0
N,N-Diäthylformamid	30.9	—
N,N-Diäthylacetamid	32.2	—
Pyridin (py)	33.1	12.3
Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT)	(38.8) [a]	30.0

[a] Unter den Bedingungen der kalorimetrischen Messung tritt gleichzeitig eine Ionisation des Adduktes $SbCl_5 \cdot HMPT$ ein.

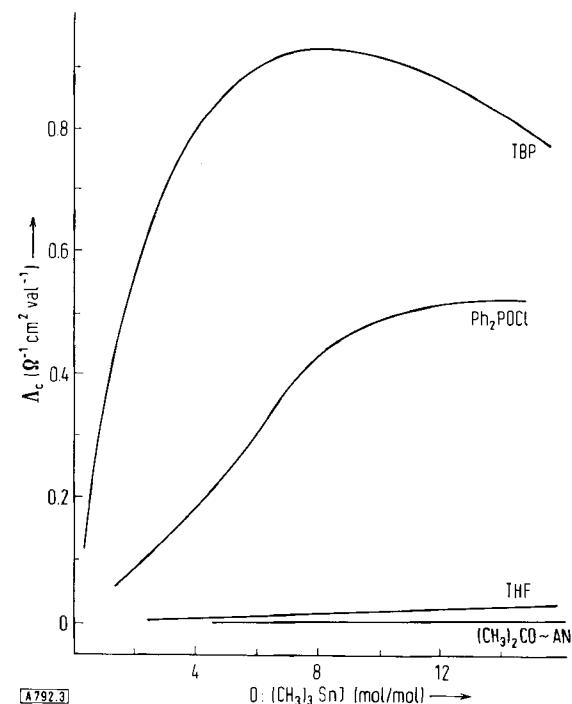


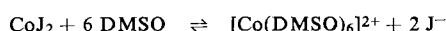
Abb. 3. Äquivalentleitfähigkeit von $7 \cdot 10^{-2}$ M $(CH_3)_3SnJ$ -Lösungen in Nitrobenzol in Gegenwart aprotischer Donorlösungsmittel, unterer Bereich.

Zuanhme mit steigender Donizität des Donors (Ausnahme: Pyridin). Durch die Leitfähigkeiten in Nitrobenzol wird nur der Anteil der freien Ionen und nicht auch derjenige der assoziierten Ionen erfaßt. Der Anteil der assoziierten Ionen ist dem Anteil der freien Ionen dann proportional, wenn die Assoziationskonstanten der assoziierten Ionentypen annähernd gleich groß sind [9]. Dies trifft in diesem Falle tatsächlich zu, wie aus Leitfähigkeitsmessungen des $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in den starken Donorlösungsmittern HMPT, DMSO, DMF und Pyridin und ihrer Auswertung nach dem Verfahren von *Fuoss* und *Kraus* hervorgeht, wonach in HMPT, DMSO oder DMF $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ als echter 1,1-Elektrolyt vollständig ionisiert vorliegt [9].

Daraus folgt, daß die bei konstantem Molverhältnis verglichenen Äquivalentleitfähigkeiten in Nitrobenzol ein direktes Maß für das relative Ionisierungsvermögen der Donorlösungsmitte sind, welches in der Reihe Nitrobenzol < Acetonitril < Aceton < THF < Ph_2POCl < Tributylphosphat < DMF(?) < Pyridin < DMSO < HMPT zunimmt.

Ein direkter Beweis für die Proportionalität zwischen Donizität und Ionisierungsvermögen des Donorlösungsmitte für $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ ist nur möglich, wenn die Donorstärken der Donoren gegenüber $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ bekannt sind. Diese thermodynamischen Daten sind nicht zugänglich, doch liegen quantitative Angaben über die $\Delta_{\text{H}_{\text{D-A}}}$ -Werte der Adduktbildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ mit den untersuchten Donoren vor. Da für die Acceptor-moleküle $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ die entsprechenden Adduktbildungsenthalpien einander proportional sein werden, so scheint auch die Beziehung zwischen Donorzahl und Ionisierungsvermögen festzustehen.

Als weiteres Beispiel für die zunehmende Ionisation einer Metallverbindung mit steigender Donizität des Donorlösungsmitte diene das Verhalten von Kobalt-(II)-jodid [10, 13, 14]. Dieses bildet in Nitromethan (NM) ($\text{DN} = 2.7$, $\text{DK} = 35.9$) ein tetraedrisch gebautes Addukt $\text{CoJ}_2(\text{NM})_2$, welches molekular gelöst ist [18]. In Propylencarbonat ($\text{DN} = 15.1$, $\text{DK} = 69$) erfolgt teilweise Ionisation unter Autokomplexbildung (siehe Abschnitt 6) und in einem Lösungsmittel höherer Donizität (DMSO, $\text{DN} = 29.8$) vollständige Ionisation [19], z. B.



In DMSO treten auch bei hohem Jodidionenangebot keine Jodidionen in die Koordinationssphäre des hexasolvatisierten Metallions, weil die Donoreigenschaften des Lösungsmittel-moleküls ungleich besser sind als die des Jodidions [14, 19]. Da die Donoreigenschaften des Chloridions wesentlich besser sind und die Stärke der $\text{Co}-\text{Cl}$ -Bindung ähnlich derjenigen der $\text{Co}-\text{DMSO}$ -Bindung ist, wird CoCl_2 in DMSO nicht mehr vollständig ionisiert [10, 19, 20].

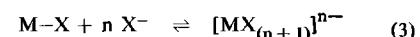
[18] V. Gutmann u. K. H. Wegleitner, Monatsh. Chem. 99, 368 (1968).

[19] V. Gutmann u. O. Bohunovsky, Monatsh. Chem. 99, 740 (1968).

[20] V. Gutmann u. L. Hübner, Monatsh. Chem. 93, 1261 (1962).

4.2. Anionensolvatation in Donorlösungsmitte

Eine Ionisation durch nucleophilen Angriff kann naturgemäß nicht nur durch Neutraldonoren bewirkt werden, sondern auch durch Ionen. So sind die Halogenid- und Pseudohalogenidionen Donoren. In einem Donorlösungsmitte haben die Anionen mit den Lösungsmittel-molekülen in Konkurrenz zu treten und mögen daher in Relation zu diesen als Konkurrenzliganden bezeichnet werden. In einem nicht oder nur schwach koordinierenden Lösungsmittel kann daher eine Ionisation durch Anionen eintreten.



Sowohl $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ als auch CoJ_2 bilden – wie schon gesagt – in dem kaum koordinierenden Solvens Nitromethan ($\text{DN} = 2.7$, $\text{DK} = 35.9$) nichtleitende Lösungen. Werden Jodidionen hinzugefügt, so genügen die stöchiometrisch erforderlichen Mengen, um die Jodokomplexe zu bilden.

Versucht man dasselbe in einem Donorlösungsmitte, dessen Donoreigenschaften von denen der Jodidionen nicht allzu verschieden sind, so ist ein Überschuß an Jodidionen erforderlich, um eine vollständige Bildung des Jodokomplexes zu erreichen. Wählt man aber einen Neutraldonor, dessen Donoreigenschaft wesentlich besser ist als die des Konkurrenzliganden, so kommt es nur mehr zur Ionisation durch nucleophilen Angriff von D und nicht zur Bildung der Halogenometallate, auch wenn hohe Überschüsse an X^- angeboten werden [19] (Tabelle 3).

Tabelle 3. Molverhältnisse $\text{X}^- : \text{Co}^{2+}$, welche zur quantitativen Bildung von $[\text{CoX}_4]^{2-}$ aus Co^{2+} und X^- in Lösungsmitteln verschiedener Donizität erforderlich sind.

Donor	DN	N_3^-	Cl^-	Br^-	J^-
NM	2.7	4	4	4	5
PDC	15.1	4	4.5	4.3	7.8
AN	14.1	8	16	40	[a]
DMA	27.8	4	16	[a]	[a]
DMSO	29.8	20	200	[a]	[a]
HMPT	38.8	27	460	[a]	[a]

[a] Keine Bildung von $[\text{CoX}_4]^{2-}$ auch bei Molverhältnissen über 200.

Der Versuch, für Konkurrenzliganden X^- , z. B. Halogenid- und Pseudohalogenidionen, die Donizität festzulegen, stößt auf prinzipielle Schwierigkeiten, weil die bisher stillschweigend gemachte Annahme – daß die Stärke der Metall-Ligand-Bindung nur von der

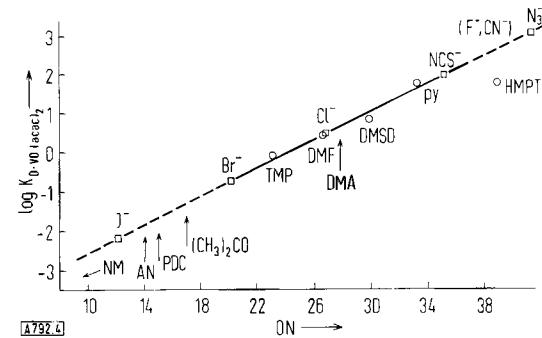


Abb. 4. $\log K_{\text{D-VO(acac)}_3}$ -Werte von Halogenid- und Pseudohalogenidionen sowie aprotischen Donorlösungsmitte und ihre Beziehung zu DN.

Natur des Liganden und nicht von der Natur des Acceptors abhängt – nicht zutrifft.

Aus Messungen der Gleichgewichte zwischen Bis(2,4-pentandionato)oxovanadin, $\text{VO}(\text{acac})_2$, und X^- folgt [21], daß die Reihenfolge der Donorstärken der Halogenid- und Pseudohalogenidionen gegenüber $\text{VO}(\text{acac})_2$ lautet: $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < (\text{F}^-) \approx \text{NCS}^- < \text{N}_3^- \approx (\text{CN}^-)$. In Abbildung 4 sind ihre Donoreigenschaften in grober Annäherung denen einer Anzahl von Lösungsmittelmolekülen (Neutraldonoren) gegenübergestellt, jedoch ist zu betonen, daß die „Donizitäten“ für X^- -Ionen nicht identisch sind mit den Reaktionsenthalpien $-\Delta H_{\text{X}^- \cdot \text{SbCl}_5}$ und deshalb in Tabelle 4 in Klammern gesetzt wurden.

Tabelle 4. ΔG^0 -Werte der Reaktionen von Halogenid- und Pseudohalogenidionen sowie Neutraldonoren mit $\text{VO}(\text{acac})_2$ in Acetonitril und Donizitäten der Donoren.

Donor	$\Delta G^0_{\text{D}-\text{VO}(\text{acac})_2}$	DN
N_3^-	-4.2	(42)
CN^-	-4.2	(42)
NCS^-	-2.7	(35)
F^-	-2.7	(35)
HMPT	-2.5	38.8
py	-2.47	33.1
Ph_3PO	-2.11	32.5
DMSO	-1.14	29.8
Cl^-	-0.83	(27)
DMF	-0.63	26.6
TMP	-0.24	23.0
Br^-	+0.65	(20)
Aceton	+1.30	17.0
PDC	+1.75	15.1
J^-	2.0	(14)

Tabelle 5. ΔG^0 , ΔH^0 und ΔS^0 für die Solvatation von Halogenidionen in DMSO und H_2O .

	Solvans	Cl^-	Br^-	J^-
ΔG^0 (kcal · mol ⁻¹)	DMSO	-56.4	-52.6	-47.5
	H_2O	-67.4	-60.4	-51.3
ΔH^0 (kcal · mol ⁻¹)	DMSO	-67.9	-63.4	-56.8
	H_2O	-72.8	-64.7	-54.3
ΔS^0 (cal · mol ⁻¹ grad ⁻¹)	DMSO	-38.4	-36.1	-31.4
	H_2O	-18.2	-14.4	-10.1

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß die Solvationsentropien der Halogenidionen in DMSO wesentlich größer sind als in Wasser, weil Wasser eine ausgeprägte Flüssigkeitsstruktur besitzt als DMSO. Allgemein gilt, daß mit zunehmender Solvatation die Donorstärke von X^- erniedrigt wird [14a].

Tabelle 6. Freie Solvationsenthalpien ΔG^0 (kcal · mol⁻¹) von Halogenidionen in Donorlösungsmittern.

Donor	Cl^-	Br^-	J^-
AN	-55.4	-51.8	-46.0
Sulfolan	-56.0	—	-46.0
H_2O	-67.4	-60.4	-51.4
DMF	-55.1	-50.8	-45.7
DMA	-53.3	-49.4	-45.1
DMSO	-56.4	-52.6	-47.5
HMPT	-51.9	-47.8	—

Nach Tabelle 6 sind die freien Solvationsenthalpien der Halogenidionen in HMPT geringer als in den übrigen Donorlösungsmittern, d.h. HMPT ist ein nur schwach solvatisierendes Medium. Die Unterschiede

[21] V. Gutmann u. U. Mayer, Monatsh. Chem. 99, 1382 (1968).

der ΔG^0 -Werte für das Cl^- -Ion in DMSO und HMPT betragen 4.5 kcal · mol⁻¹. Dies bedingt, daß die Donorstärke des Cl^- -Ions in HMPT entsprechend höher ist als in DMSO. Die aufgrund der Donizität unerwartete Bildung des $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Komplexes in HMPT (bei großem Cl^- -Überschuß) findet mit der durch außerordentlich geringe Solvatation bedingten relativen Erhöhung der Donorstärke des Chloridions seine Erklärung [14a].

Aber auch die Bildung des $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ions in DMSO ist unerwartet, da das Chloridion in Acetonitril ein schwächerer Donor ist als DMSO. Die Erniedrigung der Donorstärke eines X^- -Ions beim Übergang aus der Gasphase in ein solvatisierendes Medium hängt nämlich auch vom Verhältnis der freien Solvationsenthalpie zur freien Reaktionsenthalpie des Gesamtvorganges der Komplexbildung ab: Je größer der letztgenannte Wert, um so schwächer ist der Einfluß der Solvatation [14a]. Da dieser thermodynamische Effekt und der Solvationseffekt (das Cl^- -Ion ist in DMSO stärker solvatisiert als in Acetonitril) einander teilweise kompensieren, entsteht $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ in DMSO erst bei hohem Chloridionenangebot. Hingegen überlagern sich diese beiden Effekte in Dimethylacetamid (DMA), sodaß sich der Komplex trotz der ähnlichen Donizitäten von DMSO und DMA in DMA wesentlich leichter bildet [14a]. Die Tendenz zur Anionensolvatation nimmt ab in der Reihe $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} \gg \text{DMSO} \approx \text{ES} > \text{AN} \approx \text{NM} > \text{DMF} > \text{DMA} > \text{HMPT}$.

4.3. Acceptoreigenschaften von MX

Die $\Delta H_{\text{D}-\text{A}}$ -Werte sind für A = Jod, Phenol, Trimethylzinnchlorid und Antimon(III)-chlorid der Donizität des Donors etwa proportional, und die entropischen Anteile sind in diesen Fällen annähernd konstant (Abb. 5).

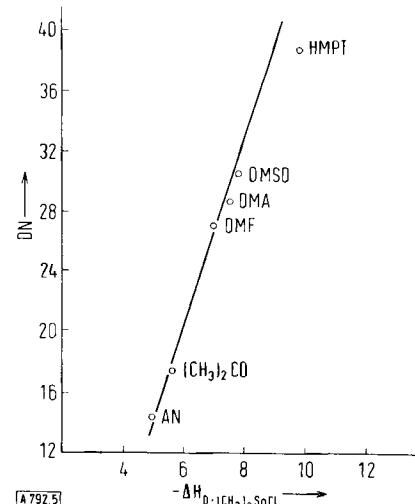


Abb. 5. Zusammenhang zwischen DN und $-\Delta H_{\text{D}-(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}}$.

Polarographische Untersuchungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll [22], haben gezeigt, daß zahlreiche Metallionen, z.B. Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} ,

[22] V. Gutmann u. R. Schmid, Monatsh. Chem. 100, 2113 (1969).

Ni^{2+} und Cu^{2+} , ebenfalls die genannten Bedingungen angenähert erfüllen. Allerdings können, wie im folgenden noch zu zeigen ist, die Verhältnisse wegen der höheren Koordinationszahlen gegenüber den Donormolekülen komplizierter sein.

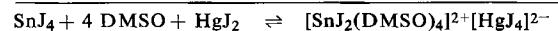
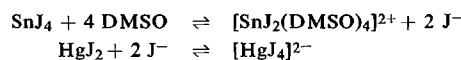
Die Abweichungen von der Beziehung Donizität – Ionisierungsvermögen werden jedoch bemerkenswert, wenn es sich entweder um sehr „harte“ oder um sehr „weiche“ Metallionen^[23] handelt.

Harte Ionen, wie die Alkalimetallionen, können wegen ihrer geringen Neigung zur Bildung kovalenter Bindungen bei der vorliegenden Betrachtung außer acht gelassen werden, doch sind die Verhältnisse bei sehr weichen Metallionen von Interesse.

Zu den leicht polarisierbaren, weichen Metallionen gehören vor allem die Ionen von Edelmetallen in niedrigen Oxidationsstufen^[23], z. B. Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ und Hg^{2+} . Sie reagieren bevorzugt mit leicht polarisierbaren Donoratomen, d. h. $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} \gg \text{F}$; $\text{Te} \approx \text{Se} \approx \text{S} \gg \text{O}$; $\text{Sb} \approx \text{As} \approx \text{P} \gg \text{N}$. Demnach werden ihre Jodide schwerer ionisiert als ihre Chloride. In Wasser nimmt die Ionisierbarkeit der Silberhalogenide in der Reihe $\text{AgJ} < \text{AgBr} < \text{AgCl} \ll \text{AgF}$ zu und wird durch Wechselwirkung mit dem stärkeren Donor Ammoniak generell erhöht.

Außerdem ist die Konzeption der Donizität nicht mehr anwendbar, da die Neutraldonoren mit S- oder P-Donoratomen, z. B. Triphenylphosphin, die Kationen eher stabilisieren als die bisher besprochenen O- oder N-Donoren.

Während Zinn(IV)-jodid in DMSO entsprechend den Erwartungen (hohe Donizität des DMSO und geringe Donizität des Jodidions) weitgehend ionisiert wird, ist das bei Quecksilber(II)-jodid, dessen Metallion weich ist, im selben Lösungsmittel praktisch nicht der Fall^[24]. Dies liegt einerseits daran, daß Quecksilber^{II} Jodidionen ungleich stärker bindet als Zinn^{IV} und ist andererseits dadurch bedingt, daß beim Quecksilber(II)-ion die Koordination des DMSO bevorzugt über den Schwefel erfolgt, am Zinn(IV)-jodid hingegen über den Sauerstoff. Da die Hg^{II} –S-Bindung schwächer ist als die Sn^{IV} –O-Bindung und außerdem die Hg^{II} –J-Bindung stärker ist als die Sn^{IV} –J-Bindung, kann HgJ_2 in DMSO ionisiert werden, ja es kann in diesem Medium Jodokomplexe bilden^[24].



Die in den ersten Abschnitten gemachte Annahme, daß die Donor-Acceptor-Wechselwirkung von den Eigenschaften des Acceptors nahezu unabhängig ist, trifft also nur für eine bestimmte Gruppe von Aczeptoren zu, nämlich diejenige, die weder sehr hart noch sehr weich sind, und für diese ist die Konzeption der Donizität anwendbar.

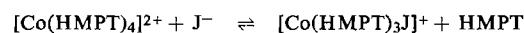
[23] R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).

[24] F. Gaizer u. M. T. Beck, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 21 (1927).

4.4. Sterische Einflüsse

Sterische Einflüsse werden sich vor allem dann bemerkbar machen, wenn es sich um kleine Acceptorionen oder -moleküle handelt, welche hohe Koordinationszahlen gegenüber den Donoren betätigen und/oder wenn die Donormoleküle sehr sperrig gebaut sind.

Während das Kobalt(II)-ion von fast allen in Tabelle 1 angeführten Lösungsmittelmolekülen oktaedrisch koordiniert wird^[10, 19], erfolgt in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) tetraedrische Koordination^[25], welche offenbar auf den großen Raumbedarf der Donormoleküle zurückzuführen ist. Die Solvatisierungsenthalpie des $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ -Ions ist wesentlich geringer als aufgrund der Donizität des HMPT zu erwarten wäre; sie entspricht aber bei $\text{CoJ}_2(\text{HMPT})_2$ etwa den Erwartungen^[26]. Es wurde schon erwähnt, daß Jodidionen nicht in die Koordinationssphäre des mit DMSO solvatisierten Kobalt(II)-ions eintreten können. Obwohl HMPT eine höhere Donizität hat als DMSO, ist es leicht möglich, ein HMPT-Molekül durch Jodid am Kobalt zu substituieren^[26]:



Diese beiden Phänomene zeigen deutlich, daß die Solvatbindungen im $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ bedeutend schwächer sind als in $\text{CoX}_2(\text{HMPT})_2$.

Ferner haben Untersuchungen der Solvatkomplexe mit Hilfe der Breitlinienkernresonanzspektrographie gezeigt, daß sich im $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ das Koordinationszentrum relativ zur Ligandenhülle bei Raumtemperatur bewegt^[26]. Es „schlottert“ quasi das Kobalt(II)-ion in dem aus vier HMPT-Molekülen gebildeten, verhältnismäßig starren Ligandengerüst. Dieser „Schlottereffekt“ tritt in $\text{CoX}_2(\text{HMPT})_2$ nicht auf, weil die HMPT-Moleküle sich gegenseitig nicht mehr behindern und nahe genug an das Koordinationszentrum herantreten können, um relativ feste Solvatbindungen zu errichten. Dementsprechend sind die beiden letzten HMPT-Moleküle praktisch nicht mehr substituierbar, während in $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ das erste HMPT-Molekül sogar durch einen schwachen Donor wie das Jodidion verdrängt werden kann^[26]. Die Substituierbarkeit nimmt entsprechend der Donizität der Konkurrenzliganden $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ zu. Im Chlorosystem entstehen alle vier möglichen Chlorokomplexe, im Bromosystem nur die beiden ersten, nämlich $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{Br}]^+$ und $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Br}_2]$, und im Jodosystem im wesentlichen nur $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{J}]^+$, da CoJ_2 in HMPT weitgehend ionisiert wird^[27].



4.5. Spezifische Donor-Acceptor-Wechselwirkungen

Unter spezifischen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen mögen mit Ausnahme kinetischer Effekte alle bisher nicht behandelten Einflüsse auf das Ausmaß der

[25] J. T. Donoghue u. R. S. Drago, Inorg. Chem. 1, 866 (1962).

[26] V. Gutmann, A. Weisz u. W. Kerber, Monatsh. Chem. 100, 2096 (1969).

[27] V. Gutmann u. A. Weisz, Monatsh. Chem. 100, 2104 (1969).

durch Koordination bedingten Ionisation zusammengefaßt werden. Meist handelt es sich um die Natur der Donor-Acceptor-Bindung. So ist z. B. bekannt, daß die freien Hydratationsenthalpien einiger Metallionen, z. B. Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} oder Cd^{2+} , größer sind als aufgrund der Donizität zu erwarten wäre^[11]. Dieser Effekt wurde auf die zusätzliche Verankerung der am Metallion koordinierten Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt und die derart „verfestigte Hydrathülle“ als „Royal Core of Water Molecules“ bezeichnet^[28-31]. Vor kurzem wurde gezeigt, daß dieser Effekt besonders bei weicheren Metallionen, weniger bei den vor allem aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung hydratisierten Alkali- oder Erdalkalimetallionen auftritt^[11].

Die Betrachtung des schon beschriebenen Verhaltens von $(CH_3)_3SnJ$ ergibt, daß Pyridin und Dimethylformamid gegenüber $(CH_3)_3SnJ$ in Nitrobenzol etwa gleich stark ionisierend wirken, während aufgrund der Donizitäten DMF schwächer ionisieren sollte als Pyridin. Die Auswertung der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an $(CH_3)_3SnJ$ -Lösungen in reinem DMF zeigt, daß hier die Ionenassoziation höher ist als erwartet. Diese Ionenassoziation ist chemischer Natur: durch die Koordination von DMF am Sn dürfte die Acidität der Formylprotonen soweit erhöht werden, daß es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Jodidionen kommt. Diese Interpretation steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der 1H -NMR-Untersuchungen. Nur in der unendlich verdünnten Lösung können die koordinierten DMF-Moleküle nicht mehr mit den Jodidionen, sondern nur noch mit Lösungsmittelmolekülen koordinieren. Das koordinierte $[Sn(CH_3)_3]^+$ -Kation führt gewissermaßen eine „zweite“ Lösungsmittelschicht mit sich und ist dadurch etwas weniger beweglich^[9]. Diese Interpretation steht nicht im Widerspruch zu der bei Alkalimetallhalogeniden festgestellten praktisch vollständigen Dissoziation in DMF. Es läßt sich vielmehr die Analogie zu den Aciditätsverhältnissen wäß-

Tabelle 7. Hydratationsenthalpien und pK_s -Werte von Paaren hydratisierter Ionen gleicher Ladung und Ionengröße.

Hydratisiertes Ion	Eigenschaft	r_{Ion} (Å)	$-\Delta H$ (kcal/mol)	pK_s in Wasser bei 25 °C
Na^+	hart	0.96	93	14
Cu^+	weich	0.95	115	11
K^+	hart	1.33	73	14
Ag^+	weich	1.26	112	10
Mg^{2+}	hart	0.65	437	12.2
Cu^{2+}	weich	0.69	499	7.3
Ca^{2+}	hart	0.99	362	12.6
Cd^{2+}	weich	0.97	428	9.0
Sr^{2+}	hart	1.13	327	13.1
Hg^{2+}	sehr weich	1.10	443	3.6

[28] L. I. Katzin u. E. Gevert, J. Amer. chem. Soc. 72, 5457 (1950).

[29] C. K. Jørgensen: Inorganic Complexes. Academic Press, New York 1963, S. 21 ff.

[30] L. I. Katzin, J. chem. Phys. 23, 2055 (1955).

[31] L. I. Katzin, J. chem. Phys. 36, 3034 (1962).

riger Lösungen von Alkalimetallionen zeigen, welche keine sauren Funktionen ausüben, weil bei der vorwiegend elektrostatisch bedingten Hydratation die Bindungsverhältnisse in den Hydratwassermolekülen nahezu unverändert sind gegenüber denen in den freien Wassermolekülen^[11]. Hingegen bedingt die Koordination des Wassers unter Ausbildung stärker kovalenter Bindungen, also an weichere Metallionen, einerseits eine Aciditätssteigerung und andererseits eine erhöhte Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen^[11] (siehe Tabelle 7).

Zu den spezifischen Wechselwirkungen gehören auch die π -Donor-Wechselwirkungen einiger Donoren mit bestimmten Aczeptoren. Die Donizität des Benzols ist sehr gering, da es praktisch keine n -Donoreigenschaften hat und gegenüber $SbCl_5$ keine π -Donoreigenschaften entwickelt. Hingegen kann es z. B. gegenüber Jod oder Aluminiumhalogeniden als π -Donor fungieren. $AlBr_3$ und Jod zeigen in Benzol vor allem bei Gegenwart von Halogenwasserstoff erhebliche elektrische Leitfähigkeit^[32,33].

5. Ionisation durch elektrophilen Angriff von Aczeptoren

Triphenylchlormethan wird in den meisten Donorlösungenmitteln, z. B. Wasser oder Acetonitril, molekular gelöst und erst durch Zusatz von Aczeptoren ionisiert. Die Acceptorstärke, die ein unmittelbares Maß für die Elektronenaffinität darstellt, ist für das Ausmaß der Ionisation von Bedeutung. Neben dem koordinativ bedingten Anteil der Ionisation ist auch der dielektrisch bedingte Anteil der Ionisation zu berücksichtigen. Er kann zur Erfassung des koordinativ bedingten Anteiles dadurch ausgeschaltet werden, daß die Untersuchungen in einem inertem Medium geeigneter Dielektrizitätskonstante, z. B. Acetonitril, durchgeführt werden. Das Verhalten des Triphenylchlormethans in Acetonitril bei Zusatz verschiedener Aczeptoren wird durch die Acceptorstärke des Acetonitrils und der Zusätze bestimmt. Tri- und Pentahalogenide erweisen sich gegenüber Chloridionen als starke Aczeptoren, Di- und Tetrahalogenide als wesentlich schwächer.

Unabhängig von Acceptor und Lösungsmittel entsteht das $[Ph_3C]^+$ -Ion stets in der gleichen, nicht solvatisierten Form^[34]. Dabei bilden Di-, Tri- und Pentachloride unter Koordination eines Chloridions einkernige und Tetrachloride entweder unter Koordination eines Chloridions zweikernige Komplexe, oder unter Koordination von zwei Chloridionen je Acceptor-Molekül einkernige Anionenkomplexe. Die Ionenpaare dissoziieren jedoch nicht in erwartetem Umfang.

Die Bildungskonstanten der Chlorokomplexe hängen sowohl von der Natur des Acceptors als auch vom

[32] E. Wertyporoch, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1369 (1931).

[33] A. Wohl u. E. Wertyporoch, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1357 (1931).

[34] M. Baaz, V. Gutmann u. O. Kunze, Monatsh. Chem. 93, 1142 (1962).

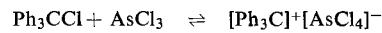
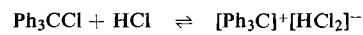
Tabelle 8. $\log K$ -Werte der $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{MCl}_{(n+1)}]^-$ -Komplexe in Acetonitril (AN) und PhPOCl_2 .

Acceptor-chlorid	Chloro-komplex	$\log K$	
		in AN	in PhPOCl_2
ZnCl_2	$[\text{ZnCl}_3]^-$	1.84	0.72
HgCl_2	$[\text{HgCl}_3]^-$	1.64	-0.7
BCl_3	$[\text{BCl}_4]^-$	1.32	1.03
AlCl_3	$[\text{AlCl}_4]^-$	1.75	-0.72
SbCl_3	$[\text{SbCl}_4]^-$	0.70	-1.60
SnCl_4	$[\text{SnCl}_5]^-$	4.30	1.19
TiCl_4	$[\text{TiCl}_5]^-$	1.89	0.72
PCl_5	$[\text{PCl}_6]^-$	0.5	-2.50
SbCl_5	$[\text{SbCl}_6]^-$	5.1	1.56

Lösungsmittel ab. Wie Tabelle 8 zeigt, sind die Bildungskonstanten erwartungsgemäß in Acetonitril ($\text{DN} = 14.1$) größer als in Phenylphosphoroxid-dichlorid ($\text{DN} = 18.5$)^[35].

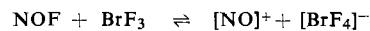
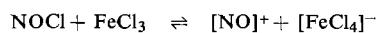
Bei Metallen derselben Periode sind Chloride mit gerader Ligandenanzahl (Di- und Tetrachloride) schwächere Chloridionenacceptoren als solche mit ungerader Ligandenanzahl (Tri- und Pentachloride). Freie Elektronenpaare fungieren als Pseudoliganden; z. B. verhält sich SbCl_3 als Pseudotetrachlorid und TeCl_4 als Pseudopentachlorid. Die freien Elektronenpaare vermindern jedoch grundsätzlich die Chloridionenaffinität, sodaß SbCl_3 schwächer als SnCl_4 und ebenso TeCl_4 schwächer als SbCl_5 als Chloridionenacceptoren fungieren. Auch die Chlorometallationen gehorchen dieser Regel. Darüber hinaus hängen die Bildungskonstanten auch von der Größe des Acceptors ab; sie nehmen bei den Chloriden einer Gruppe bis zur fünften Periode zu, in der sechsten Periode aber etwas ab^[35]: $\text{BCl}_3 < \text{AlCl}_3 < \text{GaCl}_3 < \text{InCl}_3 > \text{TiCl}_3; \text{SiCl}_4 < \text{GeCl}_4 < \text{SnCl}_4 > \text{PbCl}_4$.

In Abwesenheit eines „inerten“ Mediums ionisiert Triphenylchlormethan in Acceptorlösungsmitteln, z. B.

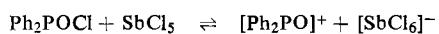


und zwar um so weitgehender, je stärker das Solvens als Acceptor fungiert und je höher seine Dielektrizitätskonstante ist. Ph_3CCl ist in wasserfreier Schwefelsäure praktisch zu 100% ionisiert und dissoziiert.

Weitere Beispiele für Ionisation durch elektrophilen Angriff eines Acceptors sind die Bildung von Nitrosylverbindungen aus Nitrosylhalogenid und Acceptorhalogenid^[36–39],



die Ionisation von SbCl_5 in überschüssigem Ph_2POCl ^[40]



[35] M. Baaz, V. Gutmann u. O. Kunze, Monatsh. Chem. 93, 1162 (1962).

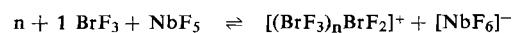
[36] A. B. Burg u. G. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 70, 1964 (1948).

[37] A. B. Burg u. D. E. McKenzie, J. Amer. chem. Soc. 74, 3143 (1952).

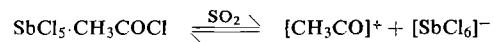
[38] A. A. Woolf u. H. J. Emeléus, J. Chem. Soc. 1950, 1050.

[39] A. G. Sharpe u. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. 1951, 798.

oder die Ionisation von Acceptor in schwachen Acceptorlösungsmitteln, z. B. in flüssigem Brom(III)-fluorid^[41]

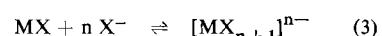


oder in flüssigem Schwefeldioxid^[42].



6. Autokomplexbildung (Ligandendisproportionierung)

Es ist schon gesagt worden, daß die Ionisation in einem Donorlösungsmittel um so stärker ist, je geringer die Donorstärke des Konkurrenzliganden X^- ist, und daß in einem Solvens sehr geringer Donizität eine relativ hohe Tendenz zur Bildung von Anionenkomplexen vorherrscht^[10, 14]:

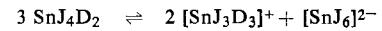


Sind die Bindungsenergien $\text{M}-\text{D}$ und $\text{M}-\text{X}$ nicht allzu verschieden, so können beide Vorgänge, nämlich Ionisation und Komplexbildung mit Konkurrenzliganden, nebeneinander eintreten: die durch Ionisation von $\text{M}-\text{X}$ -Bindungen nach Reaktion (1) freiwerdenden Konkurrenzliganden X^- können mit den Neutraldonoren in Konkurrenz treten und nach Reaktion (3) an unionisierten $\text{M}-\text{X}$ -Einheiten nucleophil angreifen und Anionenkomplexe bilden. Das Ergebnis wird als Autokomplexbildung oder Ligandendisproportionierung [Gl. (4)] bezeichnet:

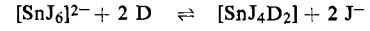


Selbstverständlich spielt bei der Autokomplexbildung auch die Dielektrizitätskonstante eine Rolle: stehen zwei Lösungsmittel gleicher Donizität, aber verschiedener DK zur Verfügung, so ist im Solvens mit höherer DK stärkere Autokomplexbildung zu erwarten als in jenem niedrigerer DK.

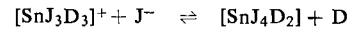
Zinn(IV)-jodid bildet in Nitrobenzol eine gelbe, nichtleitende Lösung^[43]. Nach Zusatz eines Donors leitet die Lösung den elektrischen Strom. Bei $\text{D:SnJ}_4 = 4:1$ nehmen die Leitfähigkeiten mit steigender DN des Donors zu: $\text{THF} < \text{TBP} < \text{DMF} < \text{DMSO} < \text{HMPT}$ (Abb. 6). Bei $\text{D:SnJ}_4 = 2:1$ entstehen überwiegend Autokomplexe unter Bildung des roten Ions $[\text{SnJ}_6]^{2-}$.



Bei höherem Donorangebot setzt der Abbau des Hexajodostannations ein:



Die dabei freiwerdenden Jodidionen reagieren mit dem Kation ebenfalls unter Rückbildung des Adduktes^[43]



[40] V. Gutmann u. J. Imhof, Monatsh. Chem. 101, 1 (1970).

[41] V. Gutmann u. H. J. Emeléus, J. Chem. Soc. 1950, 1076.

[42] F. Seel, Z. Anorg. Allg. Chem. 250, 331 (1943); 252, 24 (1943).

[43] U. Mayer u. V. Gutmann, Monatsh. Chem. 101, 997 (1970).

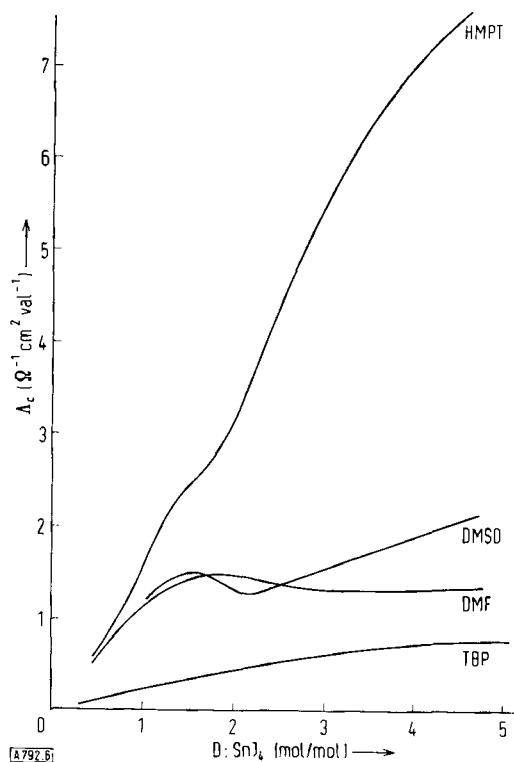
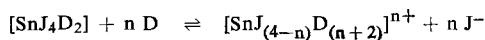


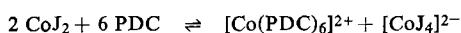
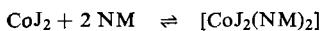
Abb. 6. Äquivalentleitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-2}$ M SnJ_4 -Lösungen in Nitrobenzol in Gegenwart aprotischer Donorlösungsmittel.

welches für die Änderung des Kurvenverlaufes im Bereich $D:\text{SnJ}_4 = 2:1$ sowie für das Zurücktreten des Spektrums des Hexajodostannations verantwortlich ist. Die bei weiterem Donorzusatz vor allem in HMPT beobachtete Leitfähigkeitszunahme beruht auf der Ionisation des Adduktes^[43]:

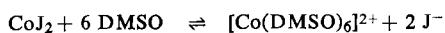


Die Lösungen von SnJ_4 sind in Nitrobenzol gelb (molekular gelöstes SnJ_4), in THF schwach orangegelb (schwache Autokomplexbildung), in Tributylphosphat tiefrot (weitgehende Autokomplexbildung), in DMF blaßrot (Autokomplexbildung und Ionisation unter Bildung freier Jodidionen) und in DMSO farblos (keine Autokomplexbildung, aber Ionisation)^[43]. Nach Gaizer und Beck^[24] erfolgt in hochverdünnter DMSO-Lösung die Ionisation möglicherweise bis zur Bildung des solvatisierten Sn^{4+} -Ions^[24].

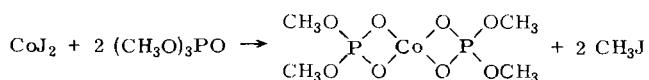
Kobalt(II)-jodid wird in Nitromethan (NM, DN = 2.7) molekular gelöst^[13]. In Acetonitril (AN, DN = 14.1) erfolgt teilweise Autokomplexbildung, welche in Propylencarbonat (PDC, DN = 15.1, DK = 69) praktisch vollständig ist^[14, 18]:



In DMSO (DN = 29.8) ist das Kationensolvat $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ so viel stabiler als Co-Einheiten mit Jodid als Liganden, daß es nicht mehr zur Autokomplexbildung, sondern zur vollständigen Ionisation kommt^[19].



In Trimethylphosphat liegen insofern besondere Verhältnisse vor, als es zur Chelatbildung kommen kann^[44], z.B.



Die Eigenionisation des Wassers ist ebenfalls als koordinationsbedingte Autokomplexbildung aufzufassen, da die Ionisation der kovalenten H–O-Bindungen eine Folge der Koordination von Wassermolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen ist. Daher nimmt die Eigenionisation der Lösungsmittel mit zunehmender Bindungsenergie der H-Brückenbindungen in der Reihe $\text{NH}_3 < \text{ROH} < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ zu. Bei schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie flüssigem Schwefeldioxid tritt demnach eine Eigenionisation praktisch nicht mehr auf.

7. Einige weitere Beispiele für die koordinativ bedingte Ionisation

Zwar liegen zahlreiche Befunde in nichtwässrigen Lösungen vor, doch ist es in den meisten Fällen schwer möglich, die Ergebnisse zu koordinieren, da sie jeweils bei unterschiedlichen Bedingungen erhalten wurden. Eine einigermaßen geschlossene und vor allem kritische Darstellung würde den Rahmen dieses Aufsatzes überschreiten, doch mögen im folgenden einige willkürlich ausgewählte Beispiele das in den bisherigen Abschnitten Gesagte illustrieren.

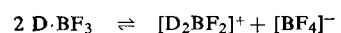
7.1. Bor(III)-halogenide

Die Ionisation der Bor(III)-halogenide nimmt zu mit steigender Donizität des Lösungsmittels $\text{POCl}_3 < \text{PhPOF}_2 < \text{PhPOFCI} < \text{PhPOCl}_2 < \text{Ph}_2\text{POF} < \text{Ph}_2\text{POCl} < \text{TBP} < \text{TMP} < \text{Ph}_3\text{PO} < \text{py} < \text{HMPT}$ und mit abnehmender Bindungsstärke B–X, also $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BJ}_3$. Die Trihalogenide geben in Nitrobenzol Addukte, welche der Lösung keine Leitfähigkeit verleihen.

Mit BF_3 und Phosphoryldonoren entstehen neben den Addukten der Zusammensetzung $\text{R}_3\text{PO} \cdot \text{BF}_3$ auch solche $\text{R}_3\text{PO}(\text{BF}_3)_2$. Die Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{D} \cdot \text{BF}_3}$ für die Reaktionen



nehmen mit der DN des Donors zu^[45]. Die Leitfähigkeiten der Lösungen in Nitrobenzol bei der Zusammensetzung $\text{D} \cdot \text{BF}_3$ beruhen auf der Anwesenheit der durch schwache Autokomplexbildung entstandenen Ionen^[45].



[44] V. Gutmann u. K. Fenkart, Monatsh. Chem. 99, 1452 (1968).

[45] V. Gutmann u. J. Imhof, Inorg. Chim. Acta, 4, 171 (1970).

Die molaren Leitfähigkeiten der entsprechenden Systeme mit Bor(III)-chlorid sind höher als die mit BF_3 und steigen beim Molverhältnis $\text{D:BCl}_3 = 1:1$ mit zunehmender DN des Donors an^[40], und zwar: $\text{POCl}_3 < \text{PhPOF}_2 < \text{PhPOCl} < \text{PhPOCl}_2 < \text{Ph}_2\text{POCl} < \text{HMPT}$. Die Leitfähigkeitskurven (Abb. 7)

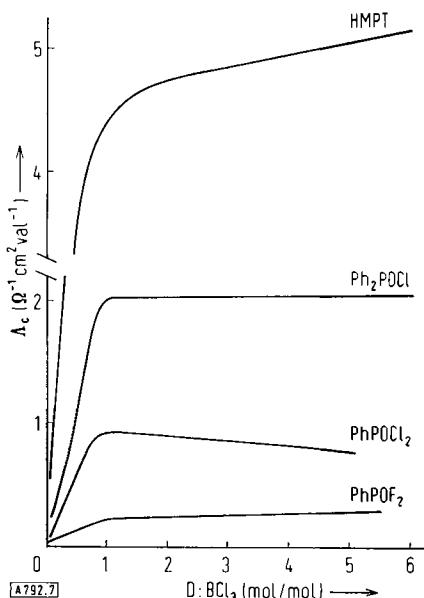
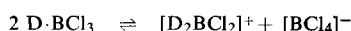


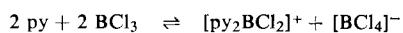
Abb. 7. Äquivalentleitfähigkeit von 10^{-2} M BCl_3 -Lösungen in Nitrobenzol in Gegenwart aprotischer Donorlösungsmittel.

zeigen Knickpunkte beim Molverhältnis $\text{D:BCl}_3 = 1:1$, welche durch die bis dahin erfolgende Ionenbildung durch Autokomplexbildung bedingt sind:



Diese Interpretation steht im Einklang mit kryoskopischen und NMR-Untersuchungen^[40], nach denen in den BCl_3 -Systemen mit Trimethyl- und Tributylphosphat sowie Ph_2POF weitere Reaktionen ablaufen: die beiden Phosphorsäureester reagieren mit BCl_3 unter Chelatbildung und Abspaltung von Alkylchlorid, ähnlich wie mit Chloriden diverser Übergangsmetalle^[44,46,47], und zeigen daher bis zur Beendigung der Reaktion von der Zeit abhängige Leitfähigkeitswerte.

Analog bilden sich Autokomplexe mit Pyridin^[40]:



Schließlich ist das als „anomal“ beschriebene Verhalten^[48] des Bor(III)-jodid-Pyridin-Komplexes durchaus normal. Da die B-J-Bindungen bedeutend schwächer sind als die Bor-Pyridin-Bindungen, ist das $[\text{BJ}_4]^-$ -Ion in Gegenwart von Pyridin unbeständig, und es kommt nicht mehr zur Autokomplexbildung, sondern zur Ionisation. Das Addukt hat die Zusammensetzung $\text{BJ}_3(\text{py})_2$ und wird als $[(\text{py})_2\text{BJ}_2]^+\text{J}^-$ formuliert^[48]. Diese Ionen liegen auch in Acetonitril vor, wo die Jodidionen mit Jod zu Trijodidionen weiterreagieren.

[46] V. Gutmann u. G. Beer, Inorg. Chim. Acta 3, 87 (1969).

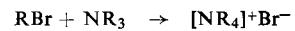
[47] E. Hayek u. E. Rhomberg, Monatsh. Chem. 83, 1318 (1952).

[48] E. L. Muettterties, J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 182 (1960).

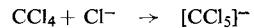
7.2. Organische Verbindungen

Zahlreiche Reaktionen in der organischen Chemie verlaufen über Ionen, doch liegen diese im Gleichgewicht häufig nur in minimalen Konzentrationen vor, und in vielen Fällen ergibt sich ihre intermediäre Bildung nur aus reaktionskinetischen Befunden. Als Donoren fungieren vielfach OH^- -Ionen und als Aczeptoren H^+ -Ionen.

Am tetrakoordinierten C-Atom ist ein erfolgreicher Angriff eines Donormoleküls schwierig. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Tetraalkylammoniumsalzen aus Amin und Alkylhalogenid:



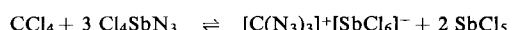
Vor kurzem wurde die Bildung des Pentachlorocarbonations^[49] nach



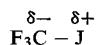
beschrieben und für seine Struktur u.a. die Möglichkeit $[\text{Cl}_3\text{C}=\text{Cl}-\text{Cl}]^-$ diskutiert. Die Reaktionen von CX_4 mit starken Donoren, z.B. HMPT, könnten durch Angriff dieses Donors an einem koordinierten X-Liganden beginnen und hierdurch Ionisation hervorrufen, z.B.



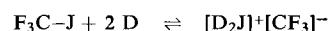
Auch der Angriff der Azidgruppe wäre auf diesem Wege möglich, z.B. bei der Reaktion^[50]



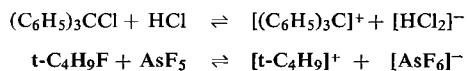
Ist das C-Atom der elektronegativeren Bindungspartner, z.B. in



so ist eine Ionisation durch nucleophilen Angriff am Jod durch starke Donoren vorauszusehen:



Die Ionisation von Verbindungen mit tetrakoordiniertem Kohlenstoff ist durch Angriff eines Acceptor-moleküls möglich, z.B.



Eine besondere Rolle kommt intermediären ionisierten Komplexen bei zahlreichen Friedel-Crafts-Reaktionen zu^[51].

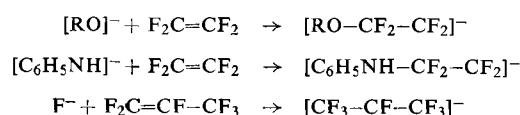
Die Ionisation einer Verbindung mit dreifach koordiniertem Kohlenstoff tritt vor allem durch Angriff eines Donors ein, wie die Ionenreaktionen von Fluor-

[49] D. H. Daniel u. R. M. Deiters, J. Amer. chem. Soc. 88, 2607 (1966).

[50] U. Müller u. K. Dehnicke, Angew. Chem. 78, 825 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 841 (1966).

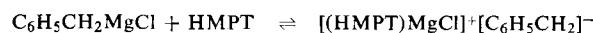
[51] G. A. Olah: Friedel Crafts and Related Reactions. Interscience, New York 1963.

olefinen, in deren Verlauf sehr reaktionsfähige Anionen entstehen [52], zeigen. Die Ionisationsreaktionen werden folgendermaßen wiedergegeben [52–54]:



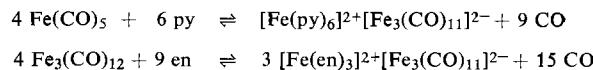
7.3. Organometallverbindungen

Ein Beispiel für die Ionisation einer Organometallverbindung durch nucleophilen Angriff eines Donors ist das Verhalten des Benzylmagnesiumchlorids gegenüber HMPT, wobei die rote Farbe des Benzylanions auftritt [55],

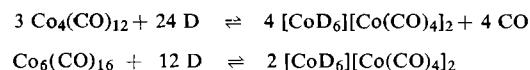


eine Reaktion, welche im nur unwesentlich schwächer koordinierenden DMSO nicht mehr eintritt. Hingegen ist es nicht möglich, Trimethyl-tritylstannan durch Koordination von HMPT am Zinn unter Bildung eines Triphenylcarbanions zu ionisieren, weil die Sn–C-Bindung zu stabil ist [56].

Carbonylmetallverbindungen können unter Stabilisierung der Kationen durch Donoren ionisiert werden [57–61]. Meist entstehen dabei ein hexakoordiniertes Kation und ein mehrkerniges Carbonylmetallation, welches in der Hitze abgebaut wird. Die Ionisationen erfolgen unter gleichzeitigem Ablauf von Redoxdisproportionierungen [58, 59]:



Die Leitfähigkeit der Pyridinverbindung in Pyridin entspricht etwa der des Kaliumpikrates im gleichen Lösungsmittel [60]. Auch DMSO, Alkohole oder Ammoniak geben ähnliche Reaktionen [58, 62]:



[52] R. D. Chambers u. R. H. Mobbs, *Advan. Fluor. Chem.* 4, S. 50 (1965).

[53] W. T. Miller, J. H. Fried u. H. J. Goldwhite, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3091 (1960).

[54] D. P. Graham, V. Weinmayr u. W. B. McCormack, *J. Org. Chem.* 31, 955 (1966).

[55] H. F. Ebel u. R. Schneider, *Angew. Chem.* 77, 914 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 878 (1965).

[56] V. Gutmann u. R. Schmid, *Monatsh. Chem.* 100, 721 (1969).

[57] P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Revs.* 2, 48 (1968).

[58] W. Hieber u. E. H. Schubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 338, 37 (1965).

[59] W. Hieber u. G. Brendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 289, 338 (1957).

[60] W. Hieber u. R. Werner, *Chem. Ber.* 90, 286, 1116 (1957).

[61] W. Hieber, J. Sedlmeier u. R. Werner, *Chem. Ber.* 90, 278 (1957).

[62] W. Hieber u. A. Lipp, *Chem. Ber.* 92, 2085 (1959).

Oktacarbonyldikobalt wird auch durch Koordination mit Triphenylphosphin unter Stabilisierung des Kations ionisiert [63]:

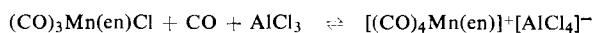


Ein weiteres Beispiel für die Ionisation durch weiche Donoren bietet das Verhalten von $\text{PdCl}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2$, welches mit überschüssigen P-Donoren, z. B. Triphenylphosphin, den Kationenkomplex gibt [64]:



Die Leitfähigkeiten in Acetonitril nehmen in der Reihe $\text{PPh}_3 < \text{PMe}_2\text{Ph} < \text{PEt}_2\text{Ph} < \text{PEt}_3$ zu und steigen bis zum Erreichen des Molverhältnisses 1:2 an; die Leitfähigkeitszunahme in der Reihe $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$ entspricht den Donorstärken der Halogenidionen gegenüber weichen Aczeptoren.

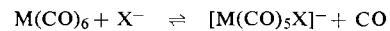
Die Ionisation durch elektrophilen Angriff des Acceptors AlCl_3 dürfte für die Substitution der $\text{Mn}-\text{Cl}$ -Bindung durch CO in Gegenwart von Aluminiumchlorid [65] verantwortlich sein:



ähnlich wie Carbonylhalogenide durch Aczeptoren ionisiert werden:



Andererseits führt die Wechselwirkung von Halogenidionen mit Hexacarbonylmetallverbindungen zur Substitution einer Carbonylgruppe unter Bildung komplexer Anionen [66–68]:



$\text{M} = \text{Cr, Mo, W}; \text{X} = \text{Cl, Br, J}$

7.4. Siliciumhalogenide

Sowohl die $\text{Si}-\text{F}$ - als auch die $\text{Si}-\text{Cl}$ -Bindung ist in der Regel zu stark, um durch Koordination – auch durch starke Donoren – ionisiert zu werden. SiF_4 bildet mit Donoren Addukte der Zusammensetzung SiF_4D_2 , welche auch in Medien hoher Dielektrizitätskonstante molekular gelöst werden. Die aufgrund kryoskopischer Befunde in Nitrobenzol gefolgte Dissoziation von $\text{SiCl}_4(\text{py})_2$ [69] ist nicht gesichert, ebenso wie die Leitfähigkeiten der Alkylchlorsilane

[63] R. F. Heck, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 657 (1963).

[64] J. Powell u. B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* 1968, 774.

[65] R. S. Nyholm, *Colloq. Int. sur la Nature et les Propriétés des Liaisons de Coordination*, Paris, Oktober 1969.

[66] E. O. Fischer u. K. Öfele, *Z. Naturf.* 14b, 763 (1959); *Chem. Ber.* 93, 1156 (1960).

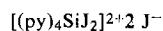
[67] E. W. Abel, M. A. Bennett u. G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* 1960, 442.

[68] E. W. Abel, I. S. Butler u. J. G. Reid, *J. Chem. Soc.* 1963, 2068.

[69] I. R. Beattie u. G. J. Leigh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23, 55 (1961).

mit 2,2'-Bipyridyl in Acetonitril^[70] nicht bestätigt werden konnten^[71].

Hingegen können Silylkationen durch Reaktion von Bromiden und vor allem von Jodiden mit starken Donoren entstehen. Schon *Wannagat*^[72, 73] vermutete ionischen Aufbau der Verbindung $\text{SiJ}_4(\text{py})_4$, welche auch von *Schnell*^[74] als $[\text{Si}(\text{py})_4]^{4+} \cdot 4 \text{J}^-$ formuliert wurde. Nach Aussage der IR-Spektren handelt es sich um hexakoordiniertes Silicium im Kation^[75, 76]:



Aufgrund der Spektren sind die Komplexe von Silyl-bromiden und Silyljodiden mit starken Basen ionisch mit fünffach koordiniertem Silicium zu formulieren^[77], beispielsweise



Sie geben gut leitende Lösungen in Acetonitril, im Gegensatz zu den Verbindungen der entsprechenden Chloride oder Fluoride^[77].

Ähnlich liegt Triphenylsilyljodid in Gegenwart von 2,2'-Bipyridyl (bipy) in Methylenchlorid ionisiert vor^[78] (Abb. 8), wie die IR-Spektren zeigten.

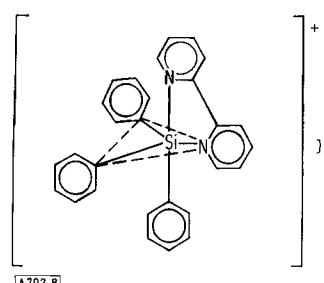


Abb. 8. Wahrscheinliche Struktur von $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{bipy})]^+ \text{J}^-$.

Die Leitfähigkeit der Verbindung im Acetonitril ist etwa ebenso groß wie die von $[\text{H}(\text{bipy})]^+ \text{J}^-$.



Silylkationen entstehen durch Ionisation von Silyltetracarbonylkobalt $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ oder Silylpentacarbonylmangan $\text{H}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ unter dem Einfluß von Trimethylamin oder Pyridin. Die Komplexe sind aufgrund ihrer IR-Spektren ionisch zu formulieren^[79]



[70] *T. Tanaka, G. Matsubayashi, A. Shimizu u. S. Matsuo, Inorg. Chim. Acta 3, 187 (1969).*

[71] *I. R. Beattie, P. J. Jones u. M. Webster, J. Chem. Soc. A 1968, 218.*

[72] *U. Wannagat u. R. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem. 277, 73 (1954).*

[73] *U. Wannagat u. F. Vielberg, Z. Anorg. Allg. Chem. 291, 310 (1957).*

[74] *E. Schnell, Monatsh. Chem. 92, 1055 (1961).*

[75] *E. L. Muetterties, J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 182 (1960).*

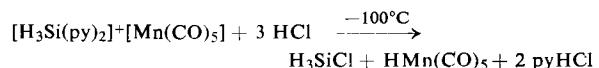
[76] *I. R. Beattie, T. Gilson, M. Webster u. G. P. McQuillan, J. Chem. Soc. 1964, 238.*

[77] *H. J. Campbell-Ferguson u. E. A. V. Ebsworth, Chem. Ind. (London) 1965, 301.*

[78] *J. Y. Corey u. R. West, J. Amer. chem. Soc. 85, 4034 (1963).*

[79] *B. J. Aylett u. J. M. Campbell, J. Chem. Soc. A 1969, 1920.*

und werden durch Chlorwasserstoff zersetzt:

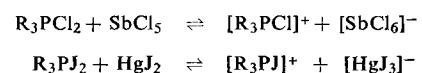


7.5. Phosphorane, Arsanen und Stiboranen

R_3PJ_2 ist in Nitromethan ionisiert,



R_3PBr_2 und R_3PCl_2 sind es hingegen nicht. Bei allen tritt jedoch durch Komplexbildung mit einem starken Acceptor Ionisation ein^[80]:

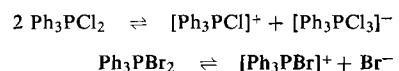


Die Ionisation wird ebenfalls in einem stärkeren Donatorlösungsmittel begünstigt. Die Leitfähigkeiten von Phosphoranen, Arsanen und Stiboranen in Acetonitril^[81] sind in Tabelle 9 angeführt; sie nehmen in den Reihen $\text{P} > \text{As} > \text{Sb}$ und $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$ ab.

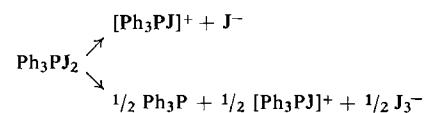
Tabelle 9. Molare Leitfähigkeiten von Phosphoranen, Arsanen und Stiboranen bei $c = 10^{-2}$ mol/l in Acetonitril bei 25°C .

Verbindung	Λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	Verbindung	Λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
Ph_3PCl_2	78.1	Ph_3PBr_2	73.2
Ph_3AsCl_2	4.0	Ph_3AsBr_2	25.3
Ph_3SbCl_2	1.0	Ph_3SbBr_2	1.0

Aufgrund von Elektrolysestudien wurden die folgenden Ionengleichgewichte angenommen^[82]:



Die besonders hohen Leitfähigkeiten der Jodide beruhen nicht nur auf leichter Ionisierbarkeit der El-J-Bindungen, sondern auch auf dem teilweisen Zerfall dieser Verbindungen unter Bildung von Jod, welches als Acceptor das Anion stabilisiert:



7.6. Arsen(III)-halogenide

Arsen(III)-chlorid gibt mit Äther keine Addukte, wohl aber mit stärkeren Donoren wie Tributylphosphat (TBP), in dessen Lösungen aufgrund der Raman-Spektren auf 1:2-Addukte geschlossen wird^[83]. In

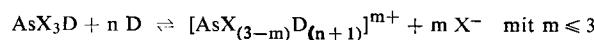
[80] *K. Issleib u. W. Seidel, Z. Anorg. Allg. Chem. 288, 201 (1956).*

[81] *A. D. Beveridge, G. S. Harris u. F. Inglis, J. Chem. Soc. A 1966, 520.*

[82] *A. D. Beveridge u. G. S. Harris, J. Chem. Soc. 1964, 6076.*

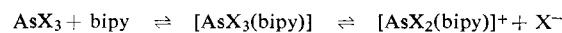
[83] *J. E. D. Davies u. D. A. Long, J. Chem. Soc. A 1968, 1761.*

ihnen sind die Donormoleküle an den Spitzen eines verzerrten Oktaeders und das einsame Elektronenpaar an einer äquatorialen Position angeordnet [84]. Die ΔH -Werte nehmen in der Reihe $\text{AsCl}_3 < \text{AsBr}_3 < \text{AsJ}_3$ und $\text{TBP} < \text{DMA} < \text{HMPT}$ zu [85]. Die Leitfähigkeiten in HMPT nehmen ebenfalls in der Reihe $\text{AsCl}_3 < \text{AsBr}_3 < \text{AsJ}_3$ und $\text{TBP} < \text{DMA} < \text{HMPT}$ entsprechend der Abnahme der Donizitäten der Halogenidionen und der Zunahme der Donizitäten der Donormoleküle zu. Die Ionisation der Addukte wird auf Ligandentausch Halogenid \rightarrow Donor am Arsen^{III} zurückgeführt:



Die Ionisation tritt umso leichter ein, je größer die DN des Donorlösungsmittels und je kleiner die DN des Konkurrenzliganden X^- ist.

Auch mit zweizähnigen starken Donoren erfolgt Ionisation: Die Addukte $\text{AsX}_3(2,2'\text{-Bipyridyl})$ geben in Nitrobenzol gut leitende Lösungen [86],

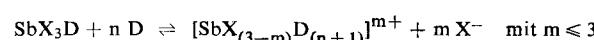


ähnlich wie das aus Arsen(III)-jodid und *o*-Phenylendis(dimethylamin) gebildete Addukt [87].

7.7. Antimon(III)-halogenide

Die ΔH -Werte der Wechselwirkung SbX_3 -HMPT in Dichloräthan nehmen mit der Donizität des Lösungsmittels und mit abnehmender DN des Halogenidliganden zu [85].

In derselben Weise nehmen auch die Leitfähigkeiten der SbX_3 -HMPT-Systeme in Nitrobenzol zu. Die Leitfähigkeitskurven lassen vermuten, daß sich mehrere Gleichgewichte überlagern:



7.8. Antimon(V)-halogenide

Antimon(V)-chlorid ist ein stärkerer Acceptor als Bor(III)-chlorid. Es bildet in Nitrobenzol und in Acetonitril nicht ionisierte Lösungen [88]. Bei Zusatz von POCl_3 , PhPOF_2 , PhPOCl oder PhPOCl_2 entstehen Addukte, welche in Nitrobenzol molekulardispers, nicht ionisiert vorliegen. Bei Zusatz stärkerer Donoren, nämlich Ph_2POF , Ph_2POCl , TMP , TBP oder Ph_3PO wird bis zum Erreichen des Molverhältnisses 1:1 die Leitfähigkeit kaum erhöht, da die nicht leitenden Addukte gebildet werden. Erst in Gegenwart eines

[84] J. E. D. Davies u. D. A. Long, J. Chem. Soc. A 1968, 1757.

[85] V. Gutmann u. H. Czuba, Monatsh. Chem. 100, 708 (1969).

[86] W. R. Roper u. C. J. Wilkins, Inorg. Chem. 3, 500 (1964).

[87] G. J. Sutton, Australian J. Chem. 11, 420 (1958).

[88] I. R. Beattie, P. J. Jones u. M. Webster, J. Chem. Soc. A 1969, 218.

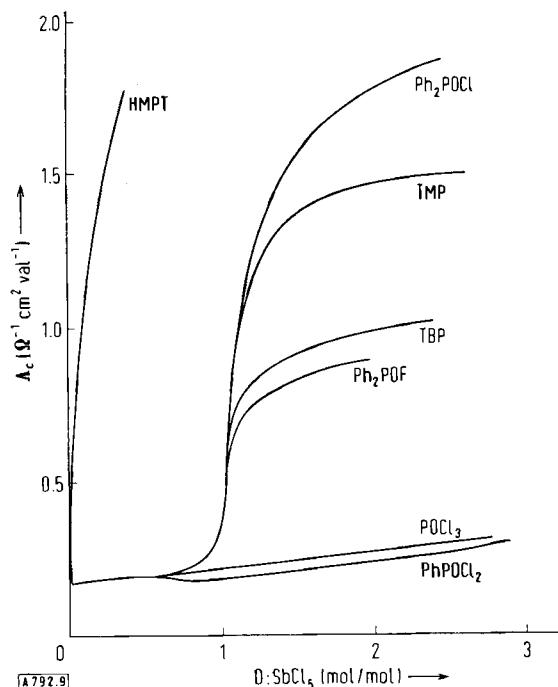
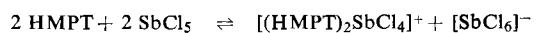


Abb. 9. Äquivalentleitfähigkeit von 10^{-2} M SbCl_5 -Lösungen in Nitrobenzol in Gegenwart aprotischer Donorlösungsmittel.

Donorüberschusses werden die Addukte ionisiert (Abb. 9), vermutlich unter Autokomplexbildung [40].



Mit einem sehr starken Donor, wie HMPT, nimmt die Leitfähigkeit bis zum Molverhältnis $\text{D:SbCl}_5 = 1:1$ stark zu, da ein ionisiertes Produkt entsteht. Die Ergebnisse der kryoskopischen Untersuchung stehen in Übereinstimmung mit der angenommenen Autokomplexbildung [40]:



Im System SbCl_5 - Ph_2POCl ist bei Donorüberschuss das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht kleiner als es dem Addukt $\text{Ph}_2\text{POCl} \cdot \text{SbCl}_5$ entspricht, während bei Autokomplexbildung die Zahl der Teilchen unverändert bleiben sollte. Das Leitfähigkeitsdiagramm zeigt, daß die Ionisation erst bei Donorüberschuss eintritt, und zwar entsprechend



wie im Prinzip, wenn auch in weitaus geringerem Maße, bei Lösungen von POCl_3 oder PhPOCl_2 festgestellt wurde [89]. Die erforderlichen hohen Donorüberschüsse sind im Einklang mit den nur sehr schwach ausgeprägten Chloridionen-Donoreigenschaften der Phosphoroxidchloride.

Die ionisierenden Eigenschaften der Donorlösungsmittel nehmen gegenüber Antimon(V)-chlorid in derselben Reihe zu wie gegenüber Bor(III)-chlorid, doch ist SbCl_5 bei gegebenem Donor viel schwerer ionisierbar. Dies ist einerseits auf die relativ hohe Festigkeit

[89] V. Gutmann in V. Gutmann: Halogen Chemistry. Academic Press, New York 1968, Bd. 2, S. 399.

der Sb–Cl-Bindung und andererseits auf das höhere Koordinationsvermögen des Bor(III)-chlorids gegenüber Sauerstoffdonoren zurückzuführen. Dies steht auch damit im Einklang, daß die in POCl_3 und PhPOCl_2 beobachtete Chloridionenaffinität des Antimon(v)-chlorids höher als die des Bor(III)-chlorids ist [87].

Der starke Acceptor SbF_5 bildet mit Pyridin nur ein Addukt [90].

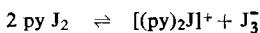
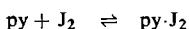
7.9. Jod, Jodmonochlorid und Jodbromid

Während bisher die Ionisation kovalenter Bindungen mit polarem Charakter besprochen wurde, möge am Beispiel des Jodmoleküls die Ionisation einer rein kovalenten Bindung dargelegt werden. Charge-transfer-Komplexe des Jods sind bekannt, und die ΔH -Werte der Wechselwirkung mit Donoren steigen allgemein mit zunehmender Donizität des Donors an [10] (Tabelle 10).

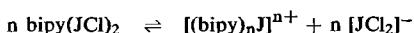
Tabelle 10. Reaktionsenthalpien der Adduktbildung von Jod mit Donoren verschiedener Donizität.

Donor	DN	$-\Delta H_{\text{D}\cdot\text{J}_2}$
AN	14.1	1.9
Methylacetat	16.5	2.5
Aceton	17.0	2.5
TBP	23.7	3.8
DMF	26.6	3.7
DMA	27.8	4.0
DMSO	29.8	4.4
py	33.1	7.8

Die Leitfähigkeiten der Donor-Jod-Systeme in Nitrobenzol sind relativ gering, steigen aber ebenfalls mit der Donizität des Donors an [91]. Die Lösungen von Pyridin und Jod enthalten J_3^- -Anionen und $[(\text{py})_2\text{J}]^+$ -Kationen, deren Existenz durch Isolierung von $[(\text{py})_2\text{J}]^+[\text{ClO}_4]^-$ gesichert erscheint [92].



Auch 2,2'-Bipyridyl (bipy) koordiniert am Jodkation zweifach unter Bildung eines polymeren Kations [93].



Mit zunehmender Polarität der Bindungen in der Reihe $\text{J}_2 < \text{JBr} < \text{JCl}$ wächst bei gegebenem Donor die Ionisation: Die Leitfähigkeiten der Donor-Acceptor-Systeme in Nitrobenzol nehmen einerseits bei gegebenem Molverhältnis vom Jod zum Jodmonochlorid, andererseits auch mit steigender Donizität

[90] E. L. Muetterties, *Advan. Chem. Coord. Compounds* 1961, 513.

[91] V. Gutmann u. W. Frantsits, *Monatsh. Chem.*, im Druck.

[92] H. Carlson: Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Jods. S. Hirzel, Leipzig 1932.

[93] A. I. Popov u. R. T. Pfleiderer, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 570 (1957).

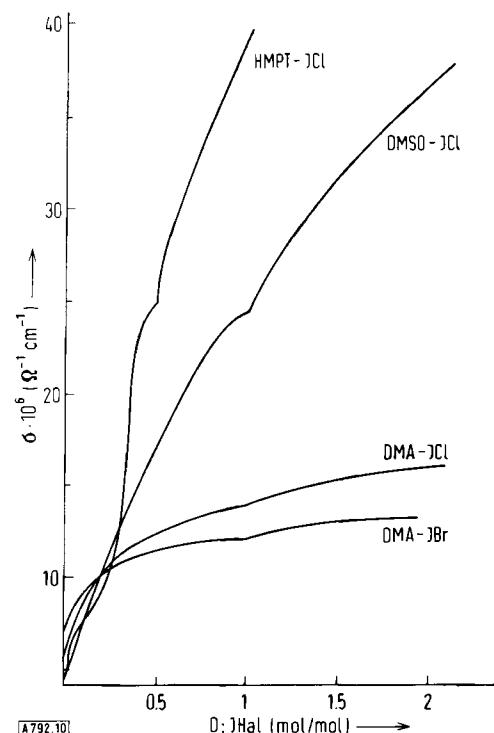
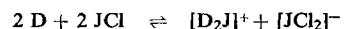
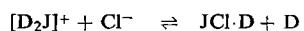
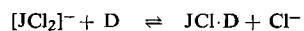


Abb. 10. Spezifische Leitfähigkeit von 10^{-2} M Jodhalogenid-Lösungen in Nitrobenzol in Gegenwart aprotischer Donorlösungsmittel.

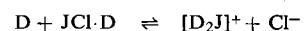
des Donors zu, nämlich $\text{TBP} < \text{DMA} < \text{DMSO} < \text{py} < \text{HMPT}$. Die Leitfähigkeitskurven zeigen bei bestimmten Molverhältnissen einen unstetigen Verlauf [91], z.B. im System D–JCl in Nitrobenzol bei $\text{D}:\text{A} = 1:1$ (Abb. 10). Die bis dahin zu beobachtende Autokomplexbildung



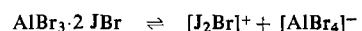
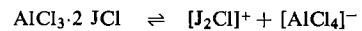
macht etwa beim Molverhältnis 1:1 teilweise der Rückbildung des Charge-transfer-Komplexes unter Abbau des $[\text{JCl}_2]^-$ -Ions Platz, und die entstehenden Chloridionen bauen die $[\text{D}_2\text{J}]^+$ -Ionen teilweise ab:



Bei weiterem Donorzusatz steigt die Leitfähigkeit wieder an, und die Extinktion des $[\text{JCl}_2]^-$ -Ions nimmt ab, da nun vorwiegend Ionisation eintritt:



Die Ionisation von JBr und JCl ist auch durch elektrophilen Angriff eines starken Acceptors allein möglich. Die Verbindungen $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{JCl}$ und $\text{AlBr}_3 \cdot 2 \text{JBr}$ sind im geschmolzenen Zustand gute Leiter des elektrischen Stromes, und die Ergebnisse von Überführungsmessungen stehen im Einklang mit dem Vorliegen der Gleichgewichte [94, 95]:



[94] Ya. A. Fialkov u. O. I. Shor, *Zh. Obshch. Khim.* 23, 369, 365 (1953).

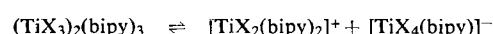
[95] Ya. A. Fialkov u. O. I. Shor, *Zh. Obshch. Khim.* 19, 235 (1949).

Analog reagieren SnCl_4 , SbCl_5 , VCl_4 und NbCl_5 mit Jodmonochlorid [95a], während mit PCl_5 die $[\text{JCl}_2]^-$ -Ionen entstehen [95a, 95b]:

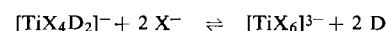
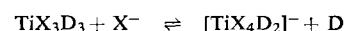


7.10. Titanhalogenide

Titan(III)-chlorid und Titan(III)-bromid geben mit Acetonitril (AN) Addukte der Zusammensetzung $\text{TiX}_3(\text{AN})_3$ [96]. Ihre Ionisation, z.B. in AN, nimmt mit steigender Donorstärke des Donors und vom Chlorid zum Bromid zu. In AN ist die molare Leitfähigkeit von $(\text{TiBr}_3)_2(\text{bipy})_3$ doppelt so hoch wie diejenige von $(\text{TiCl}_3)_2(\text{bipy})_3$ [97]. Aufgrund spektraler Befunde lässt sich die Ionisation nach folgender Gleichung formulieren:

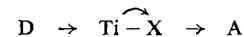


Sowohl in Acetonitril als auch in Propylencarbonat entstehen aus Titan(III)-halogeniden Anionenkomplexe durch Zusatz von Halogenidionen [98]:



Komplexe Kationen entstehen durch Zusatz starker Aczeptoren, z.B. SbCl_5 [98], ähnlich wie bei VX_3 und CrX_3 , in Acetonitril [99].

Titan(IV)-chlorid bildet mit zahlreichen Donoren Addukte [100]. In $(\text{Cl}_3\text{PO})_2\text{TiCl}_4$ reicht der Elektronenschub der Donormoleküle, auch wenn sie im großen Überschuss, z.B. als Lösungsmittel, vorhanden sind, nicht zur Ionisation einer Ti–Cl-Bindung aus [89]. Die Ionisation wird erst durch den zusätzlichen Elektronenzug eines starken Acceptor-moleküls erreicht [101, 102].



Im Gegensatz dazu entsteht bei Zusatz von Chloridionen Hexachlorotitanat [103]. In POCl_3 [104],

[95a] V. Gutmann, Research 3, 337 (1950); Z. Anorg. Allg. Chem. 264, 151 (1951).

[95b] J. A. Fialkow u. A. A. Kuzmenko, Zh. Obshch. Khim. 19, 812, 1645 (1949).

[96] R. J. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machin u. R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1963, 379.

[97] G. W. A. Fowles u. T. E. Lester, J. Chem. Soc. A 1968, 1180.

[98] V. Gutmann, A. Scherhauser u. H. Czuba, Monatsh. Chem. 98, 619 (1967).

[99] V. Gutmann, G. Hampel u. W. Lux, Monatsh. Chem. 96, 533 (1965).

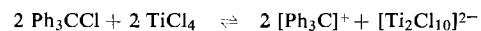
[100] I. Lindqvist: Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds. Springer, Berlin 1963.

[101] G. A. R. Bryntse u. I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. 14, 949 (1960).

[102] M. Baaz, V. Gutmann u. M. Y. A. Talaat, Monatsh. Chem. 91, 548 (1960).

[103] V. Gutmann u. F. Mairinger, Monatsh. Chem. 92, 720 (1961).

PhPOCl_2 [105] und PhCOCl [106] erhält man aus Triphenylchlormethan und TiCl_4 dimere Anionen [35].



Die Stabilitätskonstanten des Komplexes nehmen entsprechend den Erwartungen mit steigender Donorstärke des Lösungsmittels ab [107] (Tabelle 11).

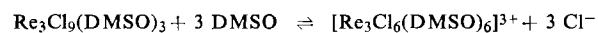
Tabelle 11. Stabilitätskonstante K des Komplexes $[\text{Ph}_3\text{C}]_2[\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}]$ in Lösungsmitteln verschiedener Donorstärke.

Solvans	DN	K
PhPOCl_2	18.5	5.3
POCl_3	11.7	16
PhCOCl	2.3	58

7.11. Rhenium(III)-halogenide

In Donorlösungsmitteln bleiben die Inselstrukturen der Rhenium(III)-halogenide erhalten [107–110], und in den entstehenden Addukten $\text{Re}_3\text{X}_9\text{L}_3$ hat Rhenium die Koordinationszahl sieben. In Lösungsmitteln mittlerer DN wie Acetonitril oder Tetrahydrofuran ist Re_3Cl_9 nur in Gegenwart starker Donoren, z.B. Bipyridyl, ionisiert [108].

Die Ionisation in DMSO wurde folgendermaßen formuliert [107]:



Es ist anzunehmen, daß Re_3Br_9 unter analogen Bedingungen weitgehend ionisiert. Im Bisarsenatkomplex $\text{Re}_3\text{Br}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{DMSO})_3$ wurden sechs der insgesamt neun Bromidliganden des Re_3Br_9 substituiert [111].

7.12. Thorium- und Uranhalogenide

Die gemessenen Leitfähigkeiten der Donorkomplexe von Thoriumhalogeniden und Uran(IV)-halogeniden in Nitromethan sind nicht streng vergleichbar, da die Zusammensetzungen der Komplexe verschieden sind. Der Einfluß zeigt sich z.B. deutlich beim Vergleich von $\text{ThBr}_4(\text{HMPT})_2$ und $\text{ThBr}_4(\text{HMPT})_3$. Die Leitfähigkeiten nehmen vom Chlorid über das Bromid zum Jodid bei gegebenem Donor zu, ebenso wie mit steigender Donorstärke des Donors (Tabelle 12).

[104] M. Baaz, V. Gutmann u. J. R. Masaguer, Monatsh. Chem. 92, 590 (1961).

[105] M. Baaz, V. Gutmann u. J. R. Masaguer, Monatsh. Chem. 92, 582 (1961).

[106] V. Gutmann u. G. Hampel, Monatsh. Chem. 92, 1048 (1961).

[107] V. Gutmann u. G. Paulsen, Monatsh. Chem. 100, 358 (1969).

[108] F. A. Cotton u. R. A. Walton, Inorg. Chem. 5, 1802 (1966).

[109] B. H. Robinson u. J. E. Fergusson, J. Chem. Soc. 1964, 5683.

[110] J. E. Fergusson, Coord. Chem. Rev. 1, 459 (1966).

[111] F. A. Cotton u. S. J. Lippard, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1882 (1966).

Tabelle 12. Molare Leitfähigkeit von Thorium(IV)-halogenid- und Uran(IV)-halogenidkomplexen in Nitromethan bei $c \approx 10^{-3}$ mol/l.

Komplex	Λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	Lit.	Komplex	Λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	Lit.
$\text{ThCl}_4(\text{HMPT})_2$	9.8	[112]	$\text{UCl}_4(\text{HMPT})_2$	10.1	[112]
$\text{ThBr}_4(\text{HMPT})_2$	48.5	[112]	$\text{UBr}_4(\text{HMPT})_2$	11.3	[112]
$\text{ThBr}_4(\text{HMPT})_3$	87.0	[112]			
$\text{ThCl}_4(\text{DMSO})_5$	19.5	[112]	$\text{UCl}_4(\text{DMSO})_3$	22.7	[112]
$\text{ThBr}_4(\text{DMSO})_6$	99.0	[112]			
$\text{ThCl}_4(\text{DMA})_4$	17.7	[113]	$\text{UCl}_4(\text{DMA})_5$	36.6	[115]
$\text{ThJ}_4(\text{DMA})_6$	162.0	[114]	$\text{UJ}_4(\text{DMA})_4$	275.0	[114]
$\text{Th}(\text{NCS})_4(\text{DMA})_4$	13.0	[113]	$\text{U}(\text{NCS})_4(\text{DMA})_4$	22.6	[116]

8. Schlußbetrachtung

Das elektrostatische Modell der Dissoziation ermöglicht eine weitgehende Beschreibung des Verhaltens von Ionenverbindungen in Lösung. Für den Lösungsvorgang wird die Solvatationsenthalpie verwendet, und das Ausmaß der Dissoziation in Lösung richtet sich im wesentlichen nach der Dielektrizitätskonstante des Mediums. Hingegen ist zur Beschreibung der Ionisation kovalenter Verbindungen eine koordinationschemische Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel oder einem hinzugefügten Komplexbildner erforderlich, wobei der Komplexbildner entweder Donor- oder Acceptorfunktion übernimmt. Das Ausmaß der Ionisation wird im wesentlichen bestimmt durch die koordinativ bedingte Ionisation sowie durch die von der Dielektrizitätskon-

[112] K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones u. J. G. H. du Preez, J. Chem. Soc. 1966, 737.

[113] K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones u. P. S. Robinson, J. Chem. Soc. 1964, 2531.

[114] K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones u. J. G. H. du Preez, J. Chem. Soc. 1965, 3594.

[115] K. W. Bagnall, A. M. Deane, T. C. Markin, P. S. Robinson u. M. A. A. Stewart, J. Chem. Soc. 1961, 1611.

[116] K. W. Bagnall, D. Brown u. R. Cotton, J. Chem. Soc. 1964, 2527.

stante des Mediums abhängende Dissoziation der Ionenassoziate.

Aus den wenigen, willkürlich gewählten Beispielen ergibt sich die Bedeutung der koordinativ bedingten Ionisation kovalenter Verbindungen für zahlreiche wichtige Reaktionstypen auf allen Gebieten der Chemie und der Elektrochemie in wäßrigen und in nichtwäßrigen Lösungen. Die Donizität ist eine mehr als qualitative, vielleicht sogar halbquantitative Kenngröße von Elektronenpaardonoren und erleichtert die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels zur Ionisation oder zur Ausführung bestimmter Reaktionen.

Aufgrund der dargelegten Zusammenhänge können einige Widersprüche oder Unklarheiten in der Literatur beseitigt und zahlreiche Einzeltatsachen unter den allgemeingültigen Gesichtspunkten sinnvoll eingeordnet werden. Außerdem ergeben sich hieraus Anregungen zu weiteren systematischen, vor allem quantitativen Untersuchungen, z.B. in reaktionskinetischer, thermochemischer und struktureller Hinsicht. Schließlich möge durch die vorliegenden Ausführungen die Heranziehung starker Donoren oder Aczeptoren sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktionspartner und damit die Chemie in nichtwäßrigen Medien gefördert werden.

Eingegangen am 28. November 1969 [A 792]

ZUSCHRIFTEN

Valerianin, ein tertiäres Monoterpen-Alkaloid aus Baldrian^[1]

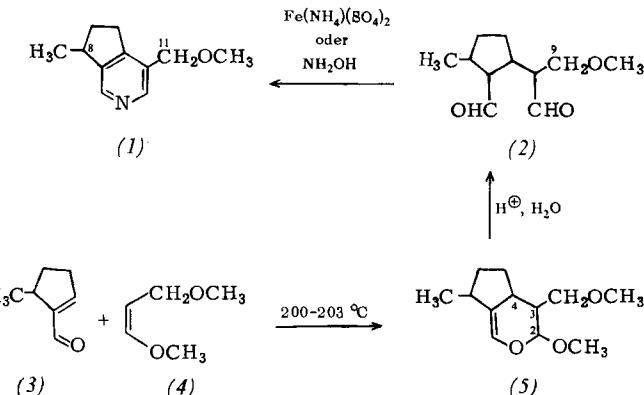
Von Burchard Franck, Uwe Petersen und Fritz Hüper^[*]

Herrn Professor Kurt Mothes zum 70. Geburtstag gewidmet

Obwohl seit langem bekannt ist, daß der wegen seiner sedativen Wirkungen pharmakologisch verwendete Baldrian (*Valeriana officinalis* L.) Alkaloide enthält^[2], gelang es erst kürzlich, zwei quartäre Pyridinbasen daraus zu isolieren und deren Struktur aufzuklären^[3].

Wir berichten nun über ein neues, sedativ wirksames, tertiäres Monoterpen-Alkaloid (8) aus *Valeriana officinalis* sowie über seine Totalsynthese, die zugleich einen einfachen Zugang zu einer Gruppe verwandter Alkaloide aus Actinidiaceen und Bignoniacen^[4] bietet.

Chromatographische Auftrennung (alkalisiertes Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, 10:1) der Tertiärbasen-Fraktion eines Methanolextraktes aus frischen *Valeriana*-Wurzeln ergab



ein als Hydrochlorid kristallisiertes Alkaloid *Valerianin* ($\text{Fp} = 134^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -10.5^\circ$, $c = 0.370$ in CH_3OH). Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$, IR-Bande (1585 cm^{-1} in KBr), UV-Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 261, 269 \text{ nm}$ in CH_3OH) und ein