

ANGEWANDTE CHEMIE

96. Jahrgang 1984

Heft 5

Seite 315-384

Elektronenübertragung zwischen Metallkomplexen – ein Rückblick (Nobel-Vortrag)**

Von Henry Taube*

1. Einleitung

In diesem Beitrag soll die Entwicklung eines Teilgebiets der Chemie nachgezeichnet werden, das mich meine ganze Chemikerkarriere hindurch beschäftigt hat, und das sich mit dem Begriff „Elektronenübertragung in chemischen Reaktionen“ umschreiben läßt. Die Zeit zur Absfassung des Manuskripts war knapp bemessen, sie ermöglichte es mir nicht, völlig neue Gedanken zu präsentieren; ich kann jedoch das Bild, das man heute von der historischen Entwicklung hat, um Details darüber ergänzen, wie einige der Beiträge von meinen Mitarbeitern und mir zustande gekommen sind. Solche Darstellungen mögen ein allgemein menschliches Interesse finden, aber auch wissenschaftlich sind derartige Informationen aufschlußreich, sind sie doch aus Fachzeitschriften nicht leicht erhältlich. In wissenschaftlichen Veröffentlichungen werden ja die Stationen einer Entwicklung oft mit einer Logik formuliert, wie sie sich erst *a posteriori* ergibt.

„Einfache“ Elektronenübertragung gibt es nur bei Systemen wie $\text{Ne}/\text{Ne}^\ominus$; schon für Prozesse wie $\text{N}_2/\text{N}_2^\ominus$ werden die physikalischen Vorgänge komplizierter, und noch viel mehr gilt dies für die im folgenden diskutierten ionischen Metallkomplexe, z. B. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2\ominus}$, bei denen Ladungskalisation im Molekül oder durch das Lösungsmittel berücksichtigt werden muß. Trotzdem sind auch in diesem Bereich große Fortschritte erzielt worden; viele Arbeitsgruppen haben im fruchtbaren Wechselspiel zwischen Experimenten, qualitativen Vorstellungen und anspruchsvol-

leren Theorien dazu beigetragen. Aus Platzgründen ist es mir nicht möglich, dieses Gebiet in allen seinen Facetten zu präsentieren; ich möchte vielmehr die Anfänge dieser Forschungsrichtung beschreiben, als einige der grundlegenden Konzepte formuliert wurden. Ein solcher Schwerpunkt erscheint dadurch gerechtfertigt, daß ich zufällig Doktorand an der University of California in Berkeley war, als sich dort die ersten Umrisse dieses neuen Forschungsgebietes abzeichneten. Daher bin ich in der glücklichen Lage, aus meiner Kenntnis heraus und mit der gebotenen Fairness über die Anfänge dieses Gebietes zu berichten. Die Historie in den Vordergrund zu stellen ist ferner dadurch gerechtfertigt, daß die neuesten Entwicklungen der meisten der in diesem Beitrag angesprochenen sowie verwandter Themen in einem kürzlich erschienenen Band der Reihe „*Progress in Inorganic Chemistry*“ referiert werden sind^[1].

Chemische Reaktionen werden im allgemeinen in zwei Kategorien eingeteilt: Substitutions- und Reduktions-Oxidations(Redox)-Reaktionen. Letztere können immer unter dem Gesichtspunkt der Elektronenübertragung angesehen werden, obwohl man Elektronenübertragungsmechanismen in Lösung nicht so einfach wie im Fall $\text{Ne}/\text{Ne}^\ominus$ behandeln kann. Änderung der Elektronenzahl eines Zentrums ist immer auch von einer Umordnung der Atome begleitet, darauf ist besonders Rücksicht zu nehmen. Ich möchte das Thema jedoch dadurch vereinfachen, daß ich nur solche chemischen Vorgänge betrachte, in denen sich nach Elektronenübertragung jeder Reaktionspartner in einem stabilen Oxidationszustand befindet. Während sich Substitutionsreaktionen ohne Berücksichtigung von Redoxvorgängen diskutieren lassen, ist dies umgekehrt nicht möglich. Die Veränderungen an den Reaktionszentren bei Änderung der Elektronenzahl sind ein wesentlicher Be-

* Prof. Dr. H. Taube
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305 (USA)

** Copyright © The Nobel Foundation 1984. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

standteil von „Elektronenübertragungsreaktionen“, sie können sogar maßgeblich die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmen. Darüber hinaus beruhten gerade die ersten sorgfältig geplanten Experimente auf der Anwendung eben dieser charakteristischen Substitutionsmerkmale von Reaktanten und Produkten. Die den Substitutionseigenschaften der Metallionen gewidmete Aufmerksamkeit ist somit keine Abschweifung, sondern vielmehr ein wesentlicher Bestandteil des Themas.

Ein guter Ausgangspunkt für diesen Bericht ist die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität. Diese hat den Anwendungsbereich von Tracer-Methoden in der Chemie enorm ausgeweitet; es wurde so möglich, die Geschwindigkeit zahlreicher Redox-Reaktionen, wie z. B. der in Gl. (a), zu bestimmen.



(Zum ersten Male haben übrigens von Hevesy et al.^[2] einen Redox-Austauschprozeß nachweisen können, indem sie natürlich vorkommende Isotope zur Untersuchung des Pb^{IV}/Pb^{II}-Austauschs in Essigsäure benutzt.) Da an der Entdeckung zahlreicher neuer Isotope Chemiker der University of California in Berkeley beteiligt waren, bestand dort schon früh ein Interesse an derartigen Untersuchungen; dies war bereits während meiner Doktorandenzeit dort (1937–40) offenkundig. In einer Übersicht über künstliche Radioaktivität hat Seaborg^[3] von Versuchen berichtet^[4], die Geschwindigkeit des Fe^{3\oplus}/Fe^{2\oplus}-Austauschs in wäßriger Chloridlösung zu messen; der Austausch war nach der Trennung von Fe^{III} und Fe^{II} schon vollständig; es wurde erkannt, daß dieser Austausch durch den Trennprozeß, die Extraktion des Fe^{III}-Chlorokomplexes mit Ether, induziert worden sein könnte, und daß die Chlorid-Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt (vermutlich erhöht) haben könnten; man nahm an, daß man mit indifferenten Anionen ganz andere Ergebnisse erhielte.

Für die Untersuchung von Reaktionen wie die in Gl. (a) beschriebene Umsetzung bestand aus vielerlei Gründen ein Interesse bei physikalisch-anorganisch orientierten Chemikern. Das Interesse an der Anwendung neuer Isotope war in Berkeley bei vielen Forschern auch deshalb besonders hoch, weil sie an den einführenden Lehrveranstaltungen beteiligt waren. Wir kannten alle aus Erfahrung in der qualitativen oder quantitativen Analyse die Beobachtungen bei einfachen Redox-Reaktionen wie etwa der Umsetzung von [Ce(aq)]^{4\oplus} mit [Fe(aq)]^{2\oplus}. Meines Wissens gab es jedoch zu jener Zeit keine einzige Bestimmung der Geschwindigkeit einer solchen Reaktion. Daß ein inzwischen so enorm gewachsenes Forschungsgebiet mit der Untersuchung von „Selbsttausch“-Prozessen^[5] seinen Anfang nahm und nicht mit eigentlichen chemischen Umsetzungen („cross-reactions“^[5]), hat sicherlich „menschliche“ Gründe: Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten eines virtuellen Prozesses wie (a), heute durch spektroskopische Methoden für viele Systeme zur Routine geworden, erschien damals attraktiver als die einer „normalen“ Reaktion wie die Oxidation von [V(aq)]^{2\oplus} durch [Fe(aq)]^{3\ominus}. Aus informellen Diskussionen ist mir aber auch noch in Erinnerung, daß ein spezielles Interesse an Geschwindigkeiten von solchen Reaktionen bestand, für die $\Delta G^\circ = 0$ ist (En-

tropiebeiträge nicht berücksichtigt), denn man vermutete, daß die Triebkraft einer Reaktion ihre Geschwindigkeit beeinflußt.

Das Interesse an Untersuchungen von Selbsttauschreaktionen fand jedoch zunächst keinen Niederschlag in der wissenschaftlichen Literatur. Viele, die solche Experimente planten, waren wohl während des Krieges mit anderen Projekten beschäftigt. Nach dem Krieg erschienen dann mindestens fünf Veröffentlichungen über Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion (a) in nicht-komplexierenden Medien. Die Ergebnisse waren allerdings widersprüchlich, einige deuteten auf eine Halbwertszeit in der Größenordnung von Tagen hin, bei Konzentrationen von etwa 10^{-2} M. Dies führte zu erheblichen Kontroversen, und in Diskussionen im kleinen Kreis prallten die Meinungen über die „wahre“ Austauschgeschwindigkeit im System (a) heftig aufeinander. Es lohnt sich, über die Grundlagen dieser Argumente nachzudenken, da sie doch ohne das Vorliegen substantieller quantitativer Messungen geäußert wurden. Ich glaube, man „spürte“, daß eine Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten des Selbsttauschs und entsprechender Redoxreaktionen existiert, und natürlich hatte jeder zumindest eine qualitative Vorstellung über die Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem Fe^{3\oplus}/Fe^{2\oplus}-Redoxpaar. Exakte Messungen zur Kinetik der Reaktion (a) in nicht-komplexierenden Medien wurden von Dodson durchgeführt^[6]. Bald untersuchte man den Einfluß von Protonen und komplexierenden Anionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit^[7]; man erhielt Geschwindigkeitsgesetze etwa der Form $[\text{Fe}^{3\oplus}][\text{Fe}^{2\oplus}]$ sowie $[\text{Fe}^{3\oplus}][\text{X}^\ominus][\text{Fe}^{2\oplus}]$ (da die Substitution rascher ist als die Elektronenübertragung, entspricht der zweite Ausdruck der Form $[\text{FeX}^{2\oplus}][\text{Fe}^{2\oplus}]$ und $[\text{Fe}^{3\oplus}][\text{FeX}^\ominus]$). Es gab keinen Hinweis auf eine bestimmte Struktur des aktivierten Komplexes. Insbesondere die Einbeziehung der Anionen in die Geschwindigkeitsgesetze regte zu mechanistischen Spekulationen an. Die Geschwindigkeitskonstante für die einfache Reaktion zweiter Ordnung wurde mit $4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 25°C und $\mu = 0.5$ angegeben^[7]; dieser Wert gab denen recht, die für einen „schnellen“ Austausch plädiert hatten.

Zur gleichen Zeit wurde ein weiterer wichtiger Schritt getan, indem die Reaktionsgeschwindigkeit des Selbsttauschs von $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3\oplus}/[\text{Co}(\text{en})_3]^{2\oplus}$ (en = Ethylenediamin) bestimmt wurde^[8] ($k = 5.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 25°C und $\mu = 0.98$). Meines Wissens war dies die erste genaue Messung eines solchen Parameters, vermutlich war es auch das erste Mal, daß die Oxidationstendenz eines Cobalt(III)-Amin-Komplexes gezielt genutzt wurde. In dieser Publikation^[8] wurde ebenso über die Kinetik der Reaktion zwischen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3\oplus}$ und $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2\oplus}$ berichtet; ich glaube, dies war die erste gezielte Untersuchung der Kinetik einer mit tatsächlicher Umsetzung verbundenen Elektronenübertragungsreaktion. Anders als im System Fe^{3\oplus}/Fe^{2\oplus}, in dem beide Reaktanten substitutionslabil sind, läßt sich $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3\oplus}$ nur sehr langsam substituieren, so daß dieses strukturelle Merkmal des aktivierten Komplexes bei dem $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3\oplus}/[\text{Co}(\text{en})_3]^{2\oplus}$ -Selbsttausch-Prozeß gesichert schien. Stillschweigend wurde vorausgesetzt, daß sich die Koordinationsgeometrie von $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3\oplus}$ während der Elektronenübertragung nicht ändert, und man nahm an, daß im aktivierten Komplex bei dieser Reaktion keine Durchdringung der Koordinationssphären der Reaktanten

stattfindet. Wir hatten es daher mit einem Mechanismus zu tun, der eine Elektronenübertragung durch zwei getrennte Koordinationssphären einschließt („outer-sphere“-Mechanismus)^[9].

Im Jahre 1951 fand an der University of Notre Dame (USA) ein wichtiger Kongreß über Elektronenübertragungsvorgänge statt, dessen Versammlungsberichte in Band 56 (1952) der Zeitschrift „Journal of Physical Chemistry“ zusammengefaßt sind. Obwohl dieses Treffen hauptsächlich für Chemiker organisiert wurde, waren die Organisatoren doch weitsichtig genug, um auch Physiker in das Vortragsprogramm aufzunehmen. So entstand ein umfassender Überblick über das Thema, von der Elektronenübertragung bei einfachen Systemen wie Ne/Ne^+ in der Gasphase bis zu den in der Chemie üblichen Reaktionen. Ein großer Teil des Programms war experimentellen Arbeiten gewidmet, im chemischen Bereich betraf dies Selbstaustausch-Prozesse und komplexere Umsetzungen, jedoch keine einfachen Redoxreaktionen („cross-reactions“^[15]). Zwei Vorträge über theoretische Studien sollen besonders erwähnt werden: der von Holstein^[10], dessen Beiträge zu den physikalischen Grundlagen heute auch von Chemikern berücksichtigt werden, und der von Libby^[11], der sich mit der Bedeutung der Franck-Condon-Bedingung^[12] für Elektronenübertragungsprozesse und einigen qualitativen Anwendungen dieses Prinzips auf experimentelle Beobachtungen beschäftigte. Aus den Diskussionen mehrerer Beiträge geht hervor, daß viele der Konferenzteilnehmer bereits dieses von Libby angesprochene Prinzip berücksichtigt hatten. Im Verlauf der Diskussion wurde die Langsamkeit des Selbstaustauschs bei den Amincobalt-Komplexen einer beträchtlichen Änderung der Co-N-Abstände während der Redoxreaktion zugeschrieben^[13]; man schätzte diese Änderung damals viel höher ein als sie tatsächlich ist. Während dieser Tagung wurde auch die Unterscheidung zwischen „outer-sphere“- und „inner-sphere“-aktivierten Komplexen getroffen, und man äußerte die Vermutung, daß die Chlorid-Ionen die Geschwindigkeit des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Selbstaustausches durch Verbrücken zweier Metallzentren beeinflussen könnten^[14]. Wegen der Substitutionslabilität der „high-spin“- Fe^{II} - und - Fe^{III} -Komplexe war jedoch auf der Grundlage von Geschwindigkeitsgesetzen allein keine eindeutige Aussage über die Struktur des aktivierten Komplexes möglich. In der Diskussion nach Libbys Beitrag wurde im übrigen ein weiterer Mechanismus vorgeschlagen^[15], bei dem eine „Wasserstoffatomübertragung“ vom Reduktions- zum Oxi-dationsmittel beteiligt ist.

2. Frühe Anstrengungen

Mein eigenes Interesse an den Grundlagen der Elektronenübertragung zwischen Metallkomplexen wurde erst geweckt, nachdem ich 1946 an die University of Chicago gegangen war. Während meiner Zeit an der Cornell University (1941–1946) hatte ich Redoxreaktionen untersucht, um Kriterien für die Unterscheidung von Ein- und Zweielektronen-Redoxprozessen zu entwickeln; ich benutzte Ein-elektronen-Reduktionsmittel, um Halogenatome aus Halogenmolekülen zu erzeugen und ihre Kettenreaktionen mit organischen Molekülen zu studieren. Daß ich mich end-

gültig dem Gebiet der Elektronenübertragung zwischen Metallkomplexen verschrieb, beruht zum großen Teil darauf, daß ich viele der führenden Forscher persönlich kannte (A. C. Wahl, C. N. Rice, C. D. Coryell und C. S. Garner, die beiden ersten waren meine Kommilitonen in Berkeley); außerdem befanden sich als Kollegen an der University of Chicago J. Franck, F. H. Westheimer sowie W. F. Libby, mit dem ich viele anregende Gespräche hatte. Zur Zeit der Konferenz an der University of Notre Dame (an der ich übrigens nicht teilnahm) hatte ich bereits die besonderen Vorteile des Redoxpaars $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ für die Untersuchung von Elektronenübertragungsmechanismen kennengelernt; ich trug meine Vorstellungen N. Davidson vor, der mich auf dem Weg zu dieser Konferenz besuchte; die Experimente, die zu den beiden ersten Veröffentlichungen^[16, 17] führten, fanden jedoch erst 1953 ihren Abschluß. Es war mir nicht gelungen, einen Mitarbeiter für dieses Thema zu interessieren, denn das Ergebnis war völlig offen, und außerdem schien dieses Gebiet nicht so reizvoll wie andere Projekte in meinem Laboratorium, bei denen es um Isotopeneffekte, Markierungsexperimente und kinetische Untersuchungen ging. Die meisten der in den erwähnten Veröffentlichungen beschriebenen Versuche habe ich daher eigenhändig durchgeführt. Ich möchte nun den Hintergrund dieser frühen Experimente darstellen.

Mein Interesse an der Koordinationschemie entwickelte sich erst, als ich sie zum Thema eines Fortgeschrittenen-Seminars an der University of Chicago machte. Statt des üblichen Lehrbuchmaterials benutzte ich als Quelle diejenigen Bände des „Gmelin“, in denen die Chemie der Cobaltammin-Komplexe beschrieben war. Zu jener Zeit war ich bereits recht gut mit der Literatur über Substitutionsreaktionen am Kohlenstoffatom vertraut, und schon bald interessierte ich mich für die gleichen Fragen bei Substitutionsreaktionen an Metallzentren. Außerdem war klar, daß sich besonders Komplexe, die wenig substitutionslabil sind, für experimentelle Untersuchungen anbieten. Ich fragte mich auch, welche Gründe es für die enormen Unterschiede in den Substitutionsgeschwindigkeiten bei Komplexen von Metallionen mit gleicher Ladung und nahezu gleichem Ionenradius geben könnte. Die hierzu entwickelten Konzepte habe ich zwar bereits in meinem nächsten Seminar vorgestellt, doch kam ich zu den umfassenden Literaturstudien, die zu der im Februar 1952 erschienenen Veröffentlichung^[18] führten, erst 1949, als ich als Guggenheim-Fellow ein Freisemester hatte.

In dieser Veröffentlichung ist für Komplexe der Koordinationszahl 6 eine Korrelation zwischen der Elektronenstruktur und qualitativen Beobachtungen der Substitutionslabilität aufgestellt, wobei als „labil“ solche Komplexe definiert wurden, deren Reaktion mit einem Reaktionspartner bereits direkt nach dem Zusammengeben beendet war. Um diese Korrelation zu erhalten, war es nötig, mit der in den USA üblichen Klassifizierung von Komplexen als „ionisch“ oder „kovalent“ zu brechen. So hat mich etwa der Vergleich von Cr^{III} mit dem „high-spin“- und daher „ionischen“ Fe^{III} davon überzeugt, daß die Bindungen zu den Liganden in den Fe^{III} -Komplexen tatsächlich stärker „kovalent“ sind als diejenigen in den Cr^{III} -Komplexen. Darüber hinaus erschien es mir als ein Mangel früherer Diskussionen über relative Substitutionsgeschwindigkeiten, daß nicht zwischen thermodynamischer und kineti-

scher Stabilität unterschieden wurde. Die Affinität von $[Cr(aq)]^{3+}$ für Cl^- ist wesentlich geringer als die von $[Fe(aq)]^{3+}$, trotzdem verläuft die Hydratation von $[CrCl(aq)]^{2+}$ viel langsamer als die von $[FeCl(aq)]^{2+}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt aber nicht nur von Grundzustandseigenschaften ab, sondern z. B. auch von der Stabilität des aktivierte Komplexes. Berücksichtigt man den Einfluß der Elektronenstruktur auf die relativen Stabilitäten, so erhält man eine allgemeine Korrelation der Geschwindigkeiten mit der Elektronenstruktur. (In der Sprache der Ligandenfeldtheorie ist für Komplexe mit der Koordinationszahl 6 die Substitution immer dann langsam, wenn im Metall-Ion jedes der nichtbindenden πd -Orbitale, aber keines der antibindenden σd -Orbitale besetzt ist. Die Geschwindigkeitskonstanten des Austauschs von gebundenem Wasser mit der umgebenden wäßrigen Lösung beträgt für die Hexaqua-Ionen von V^{3+} (πd^2) $1 \cdot 10^3$ s $^{-1}$, von Cr^{3+} (πd^3) $5 \cdot 10^{-6}$ s $^{-1}$ und von Fe^{3+} ($\pi d^2 \sigma d^2$) $1 \cdot 10^3$ s $^{-1}$ ^[19].)

Ein Nachteil dieses frühen Konzepts bestand darin, daß es in der Sprache der Valence-Bond(VB)-Theorie der chemischen Bindung dargelegt wurde; zu der Zeit, als ich diese Arbeit verfaßte, waren mir selbst die qualitativen Grundlagen der Ligandenfeldtheorie nicht verständlich. Mit der VB-Methode ließen sich die Unterschiede in den Substitutionsgeschwindigkeiten labiler Komplexe nicht leicht erklären. Die Geschwindigkeiten überstreichen einen sehr weiten Bereich, wie aus den grundlegenden Arbeiten von *Bjerrum* und *Poulson*^[20] sowie *Eigen*^[21] hervorgeht; erstere arbeiten bei tiefen Temperaturen mit Methanol als Solvens, letzterer führte die Relaxationsmethoden zur Bestimmung von Komplexbildungsgeschwindigkeiten ein.

Aktivierte Komplexe sind durch eine bestimmte Zusammensetzung und Struktur gekennzeichnet, die zum Verständnis der Reaktionsgeschwindigkeiten notwendig sind. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß solche Informationen für die aktivierte Komplexe bekannt sein können, solange sie nicht einmal für die Reaktanten gesichert sind; 1950 war für kein Aqua-Kation in Wasser die Struktur eindeutig geklärt. Es erschien mir daher vordringlich, Hydratationszahlen für Aqua-Kationen zu bestimmen. Die Hydratationszahl soll hier nicht als die durchschnittliche Zahl der von einem Metallion beeinflußten Wassermoleküle verstanden werden, wie sie etwa in der Eigenschaft der Ionenbeweglichkeit zum Tragen kommt, es soll vielmehr eine strukturelle Eigenschaft gemeint sein: Wieviele Wassermoleküle besetzen die erste Koordinationssphäre eines Metallions? Da bekannt war, daß die Substitutionsgeschwindigkeit beim $[Cr(aq)]^{3+}$ -Ion recht gering ist^[22], haben *J. P. Hunt* und ich versucht, die exakte Zusammensetzung von $[Cr(aq)]^{3+}$ in Wasser zu bestimmen^[23]; wir hofften, daß die „langsame“ Methode der Verdünnung mit ^{18}O -angereichertem Wasser zum Ziele führen würde. Es war nicht überraschend, daß sich die Zusammensetzung $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ergab – trotzdem muß ich zugeben, daß ich während der Untersuchungen, als sich vor der Berücksichtigung von Isotopenfraktionierungseffekten die Formel $[Cr(H_2O)_7]^{3+}$ abzeichnete, ohne weiteres bereit war, meine vorgefaßten Meinungen aufzugeben. Es war auch nicht überraschend, daß der Austauschvorgang sehr langsam war (Halbwertszeit ca. 40 h bei 25°C). Trotzdem waren

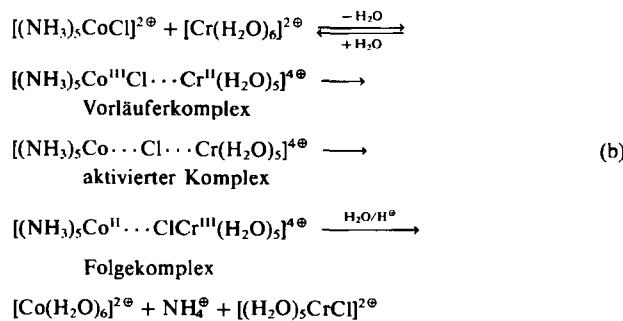
diese Experimente nützlich, denn sie waren die ersten ihrer Art, und sie erregten die Aufmerksamkeit von Physikochemikern, die sich erstaunt darüber zeigten, daß Aqua-Komplexe kinetisch so stabil sein könnten wie unsere Messungen ergaben; die enormen Unterschiede in der Verweilzeit eines Wassermoleküls beim Kontakt mit einem Kation waren beeindruckend. Unser Vorgehen, die Hydratation unter deziert strukturellen Aspekten zu studieren und nicht mit statistischen Methoden, hat möglicherweise die Anwendung anderer Methoden auf diesem Gebiet gefördert; beispielsweise ermöglicht die NMR-Spektroskopie eine Unterscheidung zwischen Kation-gebundenen und freien Wassermolekülen^[19]. Ich möchte nun erläutern, wie diese Hydratationsstudie direkt zu anderen Experimenten^[16, 17] führte.

3. Der „inner-sphere“-aktivierte Komplex

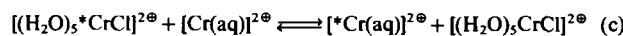
R. A. *Plane* versuchte, die Geschwindigkeit des Selbst-austauschs des Paars $[Cr(H_2O)_6]^{3+}/[Cr(aq)]^{2+}$ zu ermitteln, indem er $[Cr(aq)]^{2+}$ als Katalysator des Austauschs von Wasser zwischen $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ und dem Lösungsmittel benutzte. Die erwartete Katalyse trat zwar ein, doch waren aufgrund unserer Unerfahrenheit im Umgang mit dem lufempfindlichen Katalysator die Meßwerte nicht reproduzierbar genug, um zu einem zuverlässigen Wert für die Geschwindigkeitskonstante zu gelangen. Katalyse durch Elektronenübertragung war erwartet worden, weil das $[Cr(aq)]^{2+}$ -Ion viel substitutionslabiler ist als $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ – inzwischen weiß man^[24], daß diese Labilität bei der Oxidation von $[Cr(aq)]^{2+}$ zu $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ um mindestens 10^{14} abnimmt (Cr^{II} enthält im Gegensatz zu Cr^{III} ein antibindendes Elektron). Während *Planes* Untersuchung kam mir die Idee, das Potential des Redoxpaars Cr^{III}/Cr^{II} zum Studium von Mechanismen bei Reaktionen von Oxidationsmitteln ohne Metallatome zu verwenden. Ich gab daher in einem einfachen Reagensglasversuch festes I_2 zu einer Lösung von $[Cr(aq)]^{2+}$, die *Plane* für seine eigenen Experimente bereit hatte. Es fand eine schnelle Reaktion statt, die Lösung wurde schon beim Durchmischen grün; diese grüne Farbe wurde langsam durch die typische Farbe von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ersetzt. Dieses langsame Versärben ist bedeutsam, denn es zeigt, daß das grüne $[(H_2O)_5CrI_2]^{2+}$ in bezug auf die Bildung von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ und I^- instabil ist; wir schlossen daraus, daß eine Cr-I-Bindung entsteht, bevor Cr^{II} oxidiert wird.

Da das Prinzip nun mit einem „nichtmetallischen“ Oxidationsmittel funktionierte, suchte ich einen geeigneten oxidierenden Metallkomplex. Benötigt wurde ein reduzierbarer, robuster Komplex mit einem potentiell verbrückenden Liganden; während einer Diskussion über die möglichen Alternativen mit einem anderen meiner damaligen Mitarbeiter, R. L. *Rich*, tauchte der Gedanke auf, $[(NH_3)_5CoCl]^{2+}$ zu verwenden. Zu jener Zeit war über die Geschwindigkeiten der Reduktion von Cobalt(III)-Ammin-Komplexen praktisch nichts bekannt; da sie nicht für nützliche Oxidantien gehalten wurden, war ich nicht unbedingt zuversichtlich, was das Ergebnis des ersten, wieder im Reagensglas durchgeföhrten Experiments betraf. Das Resultat war jedoch sehr erfreulich: Die Reaktion verlief rasch (inzwischen ist die Geschwindigkeitskonstante mit $6 \cdot 10^5 M^{-1} s^{-1}$ bei 25°C bestimmt worden^[25]), und die

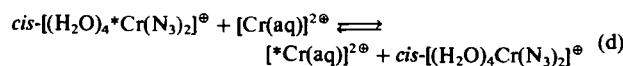
grüne Farbe der Lösung deutete auf $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrCl}]^{2+}$ als Produkt hin. Weitere Untersuchungen^[16, 17] ergaben, daß dieses Ion quantitativ entsteht, und daß es keine radioaktiven Cl^\ominus -Ionen enthält, wenn markiertes Cl^\ominus in der Reaktionslösung vorhanden ist. Diese letzte Beobachtung beweist, daß eine direkte Übertragung stattgefunden haben muß, d. h. das Cl^\ominus -Ion verbrückt die beiden Metallzentren, bevor Cr^{II} oxidiert wird. Der gesamte Redox-Prozeß läßt sich mit Gl. (b) beschreiben.



Diese Ergebnisse wurden bald nach Durchführung der Experimente auf einer Gordon-Konferenz über Anorganische Chemie präsentiert und dort mit Interesse zur Kenntnis genommen. Zusammen mit E. L. King, der an dieser Konferenz teilnahm, planten wir jenes Experiment, in welchem zum ersten Male der Selbstaustausch über einen „Atomübertragungsmechanismus“ nachgewiesen wurde [Gl. (c)]^[26].



Bei einem solchen Vorgang bleibt das Brückenatom zwar an ein Cr^{III} -Zentrum gebunden, es werden jedoch wegen der hohen Labilität von Cr^{II} -Komplexen zusätzliche Liganden am ursprünglichen Cr^{III} -Zentrum ausgetauscht oder ersetzt. (Mehrere Jahre später haben King et al.^[27] diese Untersuchungen über Selbstaustausch-Mechanismen erweitert, indem sie andere Halogenide als Brückenliganden verwendeten; schließlich stieß man sogar auf Beispiele einer „Doppelverbrückung“ [Gl. (d)]^[28].



Diese Reaktion läßt sich auch als erstes Beispiel eines „remote attack“-Mechanismus auffassen, d. h. einer „inner-sphere“-Elektronenübertragung, bei der die Metallatome im aktivierten Komplex durch mehr als ein Atom separiert sind.)

Es folgte 1956 eine kurze Unterbrechung meiner Arbeiten über den inner-sphere-Mechanismus an der University of Chicago, denn ich hatte ein Freisemester; zuvor führte ich jedoch noch rasch einige Experimente durch^[29]. Obwohl diese höchstens als semi-quantitativ zu bezeichnen waren, zeigten sie doch, daß nicht nur Atome, sondern auch Gruppen wie etwa N_3^\ominus , NCS^\ominus oder Carboxylate auf das Chromatom übertragen werden, wenn entsprechende Cobalt(II)-pentammin-Komplexe mit $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2+}$ reduziert werden; außerdem zeigten sich große Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Dicarboxylat-Komplexe (z. B. reagierte der Maleat-Komplex viel rascher als der Succinat-Komplex). Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß Cr^{II} bei der Oxidation aus der Lösung andere Liganden wie etwa $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^\ominus$ koordinieren kann. In dieser

Arbeit^[29] wurde erstmals die Möglichkeit der Elektronenübertragung durch das ausgedehnte Bindungssystem einer verbrückenden Gruppierung erwähnt, doch wurde diese Hypothese nicht durch experimentelle Befunde untermauert. Während meiner Abwesenheit von der University of Chicago begann A. E. Ogard mit Untersuchungen zur Reaktionsgeschwindigkeit der Cr^{2+} -katalysierten Hydratation von $[(\text{NH}_3)_5\text{CrX}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[30]. In Anlehnung an die bei Reaktion (c) abgeleiteten Schlußfolgerungen läßt sich zeigen, daß bei einem inner-sphere-Mechanismus $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrX}]^{2+}$ und, in saurer Lösung, NH_4^+ als Produkte auftreten sollten. Im Gegensatz dazu erwartet man für die unkatalysierte Hydratation $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ und X^\ominus als Reaktionsprodukte.

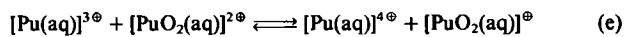
4. Fortschritte anderswo

Die erwähnte Unterbrechung meiner Arbeiten gibt mir Gelegenheit, die Fortschritte an anderen Fronten zu skizzieren. Wichtig war zum Beispiel, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten zahlreicher Selbstaustausch-Reaktionen bestimmt wurden. Ich möchte hier insbesondere die Beiträge aus den Arbeitsgruppen von A. C. Wahl und C. S. Garner nennen. Einige Experimente von Wahl et al. waren durch die Anwendung von Mischkammer-Techniken möglich geworden, etwa die Messung der Selbstaustausch-Geschwindigkeit des Systems $\text{MnO}_4^{\text{I}\ominus}/\text{MnO}_4^{\text{II}\ominus}$ ^[31]. Bedeutende experimentelle Beiträge stammen auch von N. Sutin, der die Durchfluß-Techniken („rapid flow“) und später auch andere Methoden in dieses Gebiet einführt^[32] und der anderen, einschließlich meiner Gruppe, bei der Benutzung dieser Methoden behilflich war. Es folgte eine Flut von Untersuchungen zur Kinetik von „cross“-Reaktionen, in vielen Fällen mit dem Ziel, die Gültigkeit der theoretischen Korrelationen^[5] zu überprüfen.

Von Theoretikern wurde versucht, die Barrieren quantitativ zu berechnen, die für Begegnung und Dissoziation sowie für die Ladungskontrolle innerhalb des Metallkomplexes und durch das umgebende Medium maßgebend sind. In der Anfangszeit vor allem sind viele experimentell tätige Chemiker durch die Arbeiten von Marcus^[33] und Hush^[34] beeinflußt worden, die sich mit adiabatischer^[35] Elektronenübertragung befassen. Andere in dieser Zeit entwickelte Theorien versuchten, auch nichtadiabatisches Verhalten zu berücksichtigen; einen Vergleich und eine Einschätzung der Theorien gab Marcus^[33]. (Der gegenwärtige Stand der Theorie geht aus dem kürzlich erschienenen Beitrag von Sutin^[36] hervor.) Da ich hier nicht weiter darauf eingehen möchte ich betonen, daß auch Vorgänge an Elektroden bei der Diskussion der Elektronenübertragung eine wichtige Rolle spielen.

Die Korrelation der Geschwindigkeiten von „cross“-Reaktionen^[5] und der einzelnen Selbstaustausch-Prozesse wurde viel benutzt, insbesondere auf dem Feld der outer-sphere-Reaktionen. Die eingeschränkte Gültigkeit dieser Korrelation ist durch den Autor selbst deutlich genannt worden: Die Energien, die für die Begegnung der Reaktionspartner und für die Separierung der Produkte notwendig sind, müssen berücksichtigt werden, und die Elektronenlokalisierung muß groß genug sein, um adiabatisches Verhalten zu gewährleisten; sie darf jedoch nicht so groß sein, daß die Aktivierungsenergie selbst wesentlich beeinflußt wird. (Die letzte Bedingung schränkt übrigens die

Anwendbarkeit der Marcus-Gleichung auf outer-sphere-Prozesse nicht notwendigerweise ein.) Auch *Hushs* Ansatz^[34] führt zu einer Korrelation zwischen den Geschwindigkeiten von Selbstaustausch und „cross“-Reaktion. Dabei wird auch der Beitrag von ΔG^0 berücksichtigt; die erste „cross“-Reaktion, deren Geschwindigkeit berechnet wurde, beschreibt Gl. (e)^[34]:



die Geschwindigkeiten der Selbstaustausch-Prozesse und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion wurden bei der Rechnung berücksichtigt.

Eine mehr qualitative Überlegung hat dieses Gebiet ebenfalls sehr beeinflußt, nämlich die über die Frage, wie die Art des Mechanismus und die relativen Geschwindigkeiten aus den Elektronenstrukturen der Reaktanten heraus verstanden werden können. Ebenso wie bei den Substitutionsgeschwindigkeiten sind die Ergebnisse hier so stark abhängig von der Elektronenstruktur, daß selbst qualitative Vorstellungen zur Korrelation der Beobachtungen und zur Entwicklung neuer, fruchtbare Experiments nützlich sind. Schon früh hat *Orgel*^[37] die qualitative Ligandenfeldtheorie angewendet, um den inner-sphere-Mechanismus der Reduktion von Cr^{III}- und „low-spin“-Co^{III}-Komplexen zu erklären. Erfolgt die Elektronenübertragung über eine verbrückende Gruppe, so ist die Unterscheidung wichtig zwischen einem „Sprung“-Mechanismus („hopping“) – hierbei wird ein energetisch niedriges, leeres Orbital des Liganden besetzt oder ein Elektron aus einem besetzten Orbital entfernt – und einem „Resonanz-Transfer“, d. h. einem Elektronentunneln durch die Barriere, welche die beiden Metallzentren trennt. Eine solche Unterscheidung wurde schon früh durch *George* und *Griffith*^[38] getroffen; diese Autoren schlugen auch alternative Mechanismen für den „Resonanz-Transfer“ vor. Kurz danach veröffentlichten *Halpern* und *Orgel*^[39] eine mehr systematische Arbeit über den „Resonanz-Transfer“ durch verbrückende Liganden. Überlegungen zum Verhältnis von Elektronenstruktur und den Beobachtungen bei Elektronenübertragungsreaktionen haben meine eigenen Arbeiten stark beeinflußt; bevor ich jedoch hier fortfahre, möchte ich aufzeigen, welche Fortschritte in anderen Arbeitsgruppen bei der Entwicklung der Chemie der Elektronenübertragungsreaktionen gemacht worden waren.

Der eindeutige Nachweis eines inner-sphere-Mechanismus hat in gewisser Weise eine zweite Dimension für das Gebiet der Elektronenübertragungsmechanismen geschaffen. Es war lange bekannt, daß in bestimmten Systemen die Reaktion gezwungenermaßen über einen outer-sphere-Mechanismus verlaufen mußte; bis zu den in^[16, 17] geschilderten Experimenten war der inner-sphere-Mechanismus jedoch nur eine Hypothese, und wie es häufig in der Chemie geschieht, wird eine solche, auch wenn sie vernünftig klingt, erst dann als Grundlage für weitere Entwicklungen akzeptiert, wenn sie bewiesen ist. Der folgende Vergleich soll die Nützlichkeit einer Unterscheidung zwischen diesen beiden Reaktionsmechanismen in bezug auf chemische und kinetische Aspekte illustrieren: Die Geschwindigkeit der Reaktion von $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2\oplus}$ mit $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}]^{2\ominus}$ ist etwa um den Faktor 10^8 größer als die Reaktion von $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2\oplus}$ mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3\ominus}$ ^[40] (der letzte Komplex kann nur über einen outer-sphere-Mechanismus reagieren). Die auf dem

Vergleich von Reaktionsgeschwindigkeiten basierende Klassifikation von Reaktionsmechanismen als inner-sphere oder outer-sphere wurde häufig zu einem Gegenstand von Experiment und Diskussion, wenn direkte Beweise durch Produktanalyse oder Identifizierung von Zwischenprodukten nicht vorhanden waren.

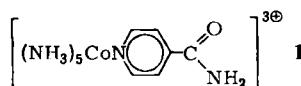
In den frühen sechziger Jahren wurde für weitere Metallzentren eine dem inner-sphere-Mechanismus entsprechende Reaktivität gefunden. Im Falle des Reduktionsmittels $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3\ominus}$ ^[41] konnte der inner-sphere-Reaktionsweg wiederum auf konventionelle Weise durch Charakterisierung der Produkt-Komplexe nachgewiesen werden. *Sutin* et al. haben erfindungsreich mit Durchfluß-Techniken direkte Beweise für den Mechanismus der Reaktionen von Oxidationsmitteln geliefert, die normalerweise als substitutionsstabil gelten; dies betraf den Nachweis von inner-sphere-Mechanismen bei den Reaktionen

$[\text{FeCl}(\text{aq})]^{2\oplus} + [\text{Cr}(\text{aq})]^{2\oplus}$ ^[42], $[\text{CoCl}(\text{aq})]^{2\oplus} + [\text{Fe}(\text{aq})]^{2\oplus}$ ^[43], und sogar für den vieluntersuchten $\text{Fe}^{3\oplus}/\text{Fe}^{2\oplus}$ -Austausch^[44]. Schon früh war erkannt worden^[17], daß Atom- oder Gruppenübertragungen nicht notwendigerweise den inner-sphere-Prozeß begleiten müssen. Die Substitutionslabilitäten von Reaktanten und Produkten bestimmen, ob ein Brückenligand beim Oxidationsmittel verbleibt, auf das Reduktionsmittel oder vom Reduktionsmittel auf das oxidierende System übertragen wird. Qualitative Beobachtungen^[17] der Reaktion von $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2\oplus}$ mit $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ haben nahegelegt, daß hier zwar ein inner-sphere-Mechanismus wirksam ist, jedoch keine Übertragung eines Brückenatoms stattfindet. Dabei wird als Zwischenprodukt $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrClIrCl}_5]$ gebildet; dieser Komplex zerfällt aber dann zu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3\oplus}$ und $[\text{IrCl}_6]^{3\ominus}$ (spätere Arbeiten^[45] haben gezeigt, daß der inner-sphere- gegenüber dem outer-sphere-Mechanismus nur eine untergeordnete Rolle spielt, und daß $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3\oplus}$ ein Nebenprodukt des inner-sphere-Reaktionsweges ist). Untersuchungen mit dem Reduktionsmittel $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2\oplus}$ ^[46, 47] erbrachten zahlreiche Beispiele dafür, daß die Substitution am reduzierenden Komplex für den gesamten Redoxvorgang geschwindigkeitsbestimmend sein kann (wegen seiner Elektronenstruktur ist $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2\oplus}$ relativ substitutionsinert^[18]). Komplexisomere geringer Stabilität konnten durch Ausnutzen des inner-sphere-Mechanismus hergestellt werden, so etwa $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\text{SCN})]^{2\oplus}$ ^[48] aus $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2\oplus}$ und $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2\oplus}$ ^[49] oder $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\text{NC})]^{2\oplus}$ aus $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2\oplus}$ ^[50] und $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{CN})]^{2\oplus}$ ^[50]. In der Reaktion von $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{3\ominus}$ mit $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2\oplus}$ wurde eine vollständige Sauerstoffatomübertragung nachgewiesen^[51]. (Später erwies sich, daß der direkte Angriff am Aqua-Komplex im Vergleich zum Angriff am entsprechenden Hydroxo-Komplex nicht nachweisbar ist^[52]; Verbrückung durch H_2O ist bisher nicht eindeutig nachgewiesen worden.) Im Falle von Brutto-Zweielektronen-Prozessen wurde in einer Reihe eleganter Untersuchungen der inner-sphere-Mechanismus bei den Umsetzungen von Pt^{IV}- mit Pt^{II}-Komplexen gefunden^[53]. Einen ganz anderen Bereich haben *Anet* et al.^[54] eröffnet, indem sie zeigten, daß die Koordinationstendenz von $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2\oplus}$ bei seiner Oxidation genutzt werden kann, um Komplexe mit Cr^{III}-gebundenen organischen Radikal-Liganden zu erzeugen. Ein ganzes Kapitel in dem schon öfters erwähnten Band^[1] ist der Chemie solcher Organochrom-Komplexe gewidmet^[55].

5. Elektronenstruktur und Reaktionsmechanismen

Nach meiner Rückkehr an die University of Chicago war eines der Hauptthemen meiner Forschung, die schon früher gefundenen großen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten^[29] der Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2+}$ mit Carboxylat-Komplexen von $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}]$ zu verstehen. Viele dieser Carboxylat-Liganden leiteten sich von Dicarbonsäuren ab; daß die Komplexe, in denen die beiden Carboxylatreste über ein konjugiertes π -System verknüpft sind, meistens rascher reagieren als die gesättigten Analoga, ließ sich damit erklären, daß im Fall der ungesättigten Liganden das Reduktionsmittel die freie Carboxygruppe angreift („remote attack“), wobei das konjugierte Bindungssystem eine „Leitungsfunktion“ für die Elektronenübertragung hat. Bei dieser Erklärung wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die Reaktionen nicht-adiabatisch ablaufen, und daß das Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt. (In der Rückschau erscheint diese Annahme naiv, denn der Effekt der Konjugation wäre auch vorhanden, wenn das Reduktionsmittel die direkt am Metallzentrum gebundene Carboxygruppe angreife.)

Der Nachweis eines „remote attack“ begann zunächst wenig verheißungsvoll. Zwar wurde über Aktivierungseffekte bei Elektronenübertragungen berichtet^[56], was ein Beweis für diesen Mechanismus gewesen wäre, diese Effekte ließen sich jedoch in späteren Arbeiten nicht reproduzieren^[57] (ich war inzwischen einem Ruf an die Stanford University gefolgt). Für größere organische Liganden wurde ein „remote attack“ schließlich bei der Umsetzung von 1 mit $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2+}$ nachgewiesen^[58]. In dieser Publikation



wurde auch über eine Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2+}$ und der zu 1 analogen Cr^{III} -Spezies berichtet; die Arbeit trug, zumindest in qualitativer Weise, zu einem besseren Verständnis der Geschwindigkeitsunterschiede für Komplexe mit verschiedenen konjugierten Liganden bei. Das erstaunliche Ergebnis war, daß die Geschwindigkeit der Reduktion des Co^{III} -Komplexes nur etwa zehnmal größer ist als die des Cr^{III} -Komplexes; bei Komplexen mit nicht-reduzierbaren Brückenliganden wie etwa Acetat unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der entsprechenden Komplexe um den Faktor 10^4 . Die geringe Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Art des Oxidationsmittels weist darauf hin, daß das Elektron nicht direkt vom Cr^{2+} auf das Oxidanzentrum übertragen wird, sondern daß primär die Einelektronen-Reduktion^[59] des Liganden durch das starke Reduktionsmittel Cr^{2+} stattfindet; danach erst wird das oxidierende Metallzentrum vom organischen Radikal reduziert, und man erhält so einen Sprung-Mechanismus. Mit diesem ließen sich die meisten kinetischen Befunde mit verschiedenen organischen Liganden zufriedenstellend erklären, z. B. die Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung bei Co^{III} -Fumarat-Komplexen wesentlich größer ist als bei Co^{III} -Acetat-Komplexen. Dies ist somit nicht darauf zurückzuführen, daß das Cr^{II} im Fall

des Fumarats die freie („remote“) Carboxygruppe angreifen muß, sondern bedeutet nur, daß sich Fumarat durch $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2+}$ reduzieren läßt. Ebenso wird mit diesem Konzept die sonst unverständliche Beobachtung erklärt, daß die Reduktionsgeschwindigkeit im Falle des Fumarat-Komplexes durch H^+ erhöht wird^[60]; die positive Ladung am Liganden erleichtert seine Reduktion. Zahlreiche Reaktionen in diesem Bereich laufen demnach stufenweise ab, was in vielen nachfolgenden Arbeiten, insbesondere von Gould et al.^[61], überzeugend demonstriert wurde.

Verstehen läßt sich ein solcher Stufenmechanismus in dem $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ -System dadurch, daß das „Übertragungsortital“ des Liganden π -Symmetrie aufweist, während die Donor- und Acceptor-Orbitale σ -Symmetrie besitzen. Daß die folgenden vier Bedingungen praktisch gleichzeitig erfüllt werden, ist sehr unwahrscheinlich: Franck-Condon-Beschränkung für beide Metallzentren und Symmetriee-Erhaltung an jedem Zentrum. Unbeschadet der Richtigkeit dieser Argumentation, begab ich mich nach dieser Überlegung auf die Suche nach Oxidationsmitteln unter den Ammin-Komplexen, deren Acceptor-Orbital π -Symmetrie aufweist.

Fügt man noch die Bedingung hinzu, daß die Komplexe relativ substitutionsinert sein sollten, so bleibt eigentlich nur ein Redoxpaar innerhalb des gesamten Periodensystems übrig, nämlich das System $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ ($\pi\text{d}^5/\pi\text{d}^6$)^[62]. Im Prinzip ist das Paar $\text{Os}^{3+}/\text{Os}^{2+}$ auch geeignet; solange jedoch keine stark π -acidischen Liganden vorhanden sind, ist dieses System zu sehr reduzierend. Außerdem waren im Falle der Ruthenium-Komplexe schon einige präparative Grundlagen vorhanden^[63], und die Redoxpotentiale liegen recht nahe bei denen der vieluntersuchten Cobalt-Komplexe. Da das π -Orbital von Ru^{III} mit den π^* -Orbitalen des Liganden überlappen kann, erwarteten wir das Ausbleiben des Sprung-Mechanismus. In der Tat ist die Reaktion mit $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2+}$ viel rascher (um $2 \cdot 10^4$) als im Falle des Co^{III} -Isonicotinamid-Komplexes, überdies sind die Reaktionsgeschwindigkeiten nun viel stärker von Veränderungen im Redoxpotential des oxidierenden Zentrums abhängig^[64]. Auch die Chemie unterscheidet sich auf charakteristische Weise von der des $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ -Systems. Die Bindung zwischen Ruthenium und Ligand wird bei der Reduktion von Ru^{III} zu Ru^{II} nicht gebrochen, es bildet sich ein kinetisch stabiles, zweikerniges Zwischenprodukt, wie es aufgrund der Elektronenstrukturen der Produkte – πd^6 für Ru^{II} und πd^3 für Cr^{III} – zu erwarten war^[18].

Obwohl das Hauptziel dieses Beitrags eine historische Darstellung des Gebietes ist, und keine detaillierte Beschreibung des Themas angestrebt wird, sollen doch an dieser Stelle einige Beispiele zur Illustration der starken Abhängigkeit der Reaktionen von der Elektronenstruktur vorgestellt werden. Unterschiedliche Elektronenstrukturen manifestieren sich auf verschiedene Weise: Sie beeinflussen die Substitutionsgeschwindigkeiten, sie können die Art des Mechanismus bestimmen, es hängt von ihnen ab, ob bei inner-sphere-Reaktionen zweikernige Zwischenprodukte nachweisbar sind oder nicht und ob es eine Gruppenübertragung von einem Zentrum zum anderen gibt. Selbst nach der Bildung des Vorläuferkomplexes kann die Orbitalsymmetrie den Mechanismus noch beeinflussen und die Geschwindigkeit der Umwandlung von Vorläufern in Folgekomplex wesentlich mitbestimmen.

Die Redoxpaare Cr^{III}/Cr^{II} ($\pi d^3/\pi d^3\sigma d^1$) und Ru^{III}/Ru^{II} ($\pi d^5/\pi d^6$) könnten in ihrem Reaktionsverhalten nicht unterschiedlicher sein: Das σ -Elektron im Cr^{II} besetzt ein antibindendes Orbital; dies verursacht die tetragonale Verzerrung der Koordination in Cr^{II}-Komplexen und die enorme Substitutionslabilität im Vergleich zu Cr^{III}-Komplexen. Ganz im Gegensatz dazu sind die meisten Ruthenium-Komplexe in beiden Oxidationsstufen relativ inert – mit einer bemerkenswerten und nützlichen Ausnahme: für den Liganden H₂O beträgt die Verweilzeit am Ru^{II} nur den Bruchteil einer Sekunde.

Das Reduktionsmittel Cr^{II} reagiert bevorzugt über inner-sphere-Mechanismen, insbesondere dann, wenn das Acceptor-Orbital σ -Symmetrie aufweist. Für den Fall eines σ -Donor- \rightarrow σ -Acceptor-Elektronentransfers (inner-sphere) ergibt sich ein komplementäres Verhalten durch die wechselseitige Bewegung beim Überwinden der Franck-Condon-Barriere. Dies sei in Abbildung 1 für die Reaktion $[(H_2O)_5CrCl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+}$ illustriert; die Abbildung zeigt die elektronischen Niveaus für den Vorläuferkomplex, den aktivierte Komplex und den Folgekomplex.

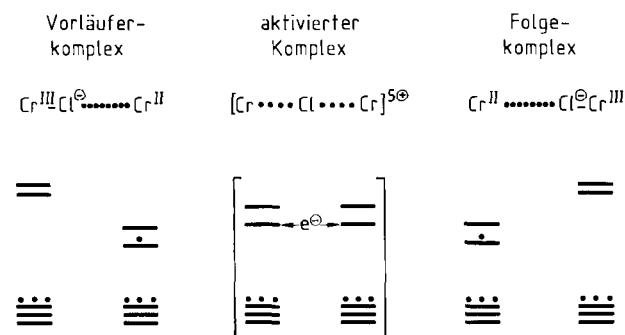


Abb. 1. Elektronenstruktur und Atomübertragung in der Austauschreaktion $[(H_2O)_5CrCl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

Wanderung des verbrückenden Chlorid-Ions vom Cr^{III} zum Cr^{II} erniedrigt die Energie des Acceptor-Orbitals am Cr^{III} und erhöht die des Donor-Orbitals von Cr^{II}; neben anderen Kernbewegungen ist auf jeden Fall eine Korrelation der Vorgänge für die Elektronenübertragungs-Aktivierung erforderlich, eine Bedingung, die bei einem outer-sphere-Mechanismus nicht notwendig ist. Die hohe Substitutionslabilität von Cr^{II}-Komplexen bedeutet natürlich, daß der Vorläuferkomplex schnell entsteht.

Ein Vergleich der Selbstaustauschgeschwindigkeiten der beiden Systeme $[Cr(H_2O)_6]^{3+}/[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ und $[(NH_3)_5Ru(H_2O)]^{3+}/[(NH_3)_5Ru(H_2O)]^{2+}$ ist recht aufschlußreich, besonders in bezug auf die Umwandlung der oxidierten Formen in die jeweiligen Hydroxo-Komplexe. Der obere Grenzwert für die Geschwindigkeitskonstante des Selbstaustauschs beträgt für das Cr^{III}/Cr^{II}-Paar $2 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1}$ ^[65, 66]; obwohl dieser Parameter für das Ruthenium-Redoxpaar nicht direkt bestimmt wurde, läßt sich annehmen, daß er ähnlich groß ist wie der von $[Ru(NH_3)_6]^{3+}/[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ (ca. $1 \cdot 10^3 M^{-1} s^{-1}$)^[67]. Da die Redoxreaktion beim Ruthenium-Paar durch Aufnahme bzw. Abgabe eines π -Elektrons erfolgt, ist hier mit nur geringen Änderungen in der Struktur des Komplexes zu rechnen^[68]. Die Franck-Condon-Barriere für eine Elektronenübertragung entsprechend der inner-sphere-Reorganis-

sation sollte danach klein sein, und es läßt sich eine leichte outer-sphere-Elektronenübertragung beobachten. Im Gegensatz dazu enthält Cr^{III} keine antibindenden Elektronen; das bei der Reduktion aufgenommene Elektron besetzt jedoch ein antibindendes Orbital, so daß diese Reaktion von einer großen Veränderung in der Struktur des Komplexes begleitet wird; die geringe Geschwindigkeit des Selbstaustauschs kann zumindest zum Teil der inner-sphere-Barriere zugeschrieben werden^[69]. Unbeantwortet bleibt die Frage, weshalb H₂O ein so schlechter Brückenligand ist; denn das Molekül hätte als Ligand am Oxidationszentrum noch immer ein Elektronenpaar für die Koordination mit dem Reduktionsmittel zur Verfügung.

Deprotonierung eines Wassermoleküls im oxidierten Komplex ermöglicht das Wirksamwerden eines inner-sphere-Mechanismus für das Cr^{III}/Cr^{II}-System, und man beobachtet eine deutliche Zunahme der Geschwindigkeit^[65] ($k = 0.66 M^{-1} s^{-1}$ bei 25°C) – diese Zunahme kann Größenordnungen von 10^9 annehmen^[66]. Für das Paar $[(NH_3)_5Ru(OH)]^{2+}/[(NH_3)_5Ru(H_2O)]^{2+}$ wurde die Selbstaustauschgeschwindigkeit zwar nicht bestimmt, doch kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß sie sowohl bei einem inner-sphere- als auch bei einem konventionellen outer-sphere-Mechanismus viel geringer sein sollte als bei entsprechenden Aqua-Komplexen. Die Geschwindigkeitskonstante des inner-sphere-Prozesses wird durch die der Brückenzbildung bestimmt und sollte daher kleiner als $1 \cdot 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ sein (bei der Substitution mit Neutralliganden am $[(NH_3)_5Ru(H_2O)]^{2+}$ werden Werte der Größenordnung $0.1 M^{-1} s^{-1}$ gefunden^[70]). Auf dem konventionellen outer-sphere-Reaktionsweg sind sowohl eine Begegnungs- als auch eine Franck-Condon-Barriere zu überwinden; die Gleichgewichtskonstante der Bildung von $[(NH_3)_5Ru(OH)]^{\circ}$ und $[(NH_3)_5Ru(H_2O)]^{\circ}$ aus $[(NH_3)_5Ru(OH)]^{2+}$ und $[(NH_3)_5Ru(H_2O)]^{2+}$ beträgt ca. 10^{-9} . Eine andere Möglichkeit wäre die Wasserstoffatomübertragung^[15], das heißt, eine Elektronenübertragung begleitet von einem Protonentransfer vom Ru^{II}- auf den Ru^{III}-Komplex; einige Hinweise, die diesen Mechanismus stützen, sind bei der Erklärung von Beobachtungen bei der Oxidation von $[(NH_3)_5Ru(H_2O)]^{2+}$ durch Fe³⁺ und FeOH²⁺ erhalten worden^[71]. Eine Reaktion dieser Art könnte sehr leicht ablaufen, und Geschwindigkeitskonstanten $> 1 M^{-1} s^{-1}$ sprächen sehr für diesen Mechanismus.

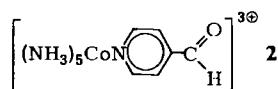
6. Anwendungen des Redoxpaars Ru^{III}/Ru^{II}

Die Einführung des Ru^{III}/Ru^{II}-Ammin-Redoxpaars in das Gebiet der Elektronenübertragungsreaktionen hatte einige unerwartete, jedoch erfreuliche Nebeneffekte zur Folge. Ruthenium(II) ist zu einer sehr ausgeprägten Rückbindung fähig; in diesem Ausmaß ist das bei zweiwertigen Ionen der ersten Übergangsmetallreihe unbekannt. Besonders eindrucksvoll manifestierte sich diese Eigenschaft in der Bildung des Distickstoffkomplexes $[(NH_3)_5Ru(N_2)]^{2+}$ aus $[(NH_3)_5Ru(H_2O)]^{2+}$ und N₂ in wäßriger Lösung^[72]. Verwendet man als Liganden L in $[(NH_3)_5RuL]^{2+}$ Pyridin oder ein Derivat davon, dann sind die entsprechenden Komplexe in beiden Oxidationsstufen relativ substitutionsinert; durch Veränderung der Anzahl der π -Acceptor-

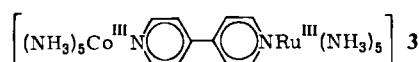
Liganden erhält man eine Reihe von outer-sphere-Redoxpaaren, deren Redoxpotential einen Bereich von mehr als 1 V umfaßt. Schließt man zudem noch entsprechende Os^{III}-/Os^{II}-Ammin-Komplexe ein, so erweitert sich dieser Bereich in wäßriger Lösung nochmals um etwa 0.5 V. Solche Reagentien finden im übrigen eine breite Anwendung bei Untersuchungen von Redoxprozessen.

6.1. Intramolekulare Elektronenübertragung

Um noch tiefere Einblicke in Elektronenübertragungsvorgänge zu erhalten, hatte man des öfteren erwogen, die Reaktionen intramolekular ablaufen zu lassen und nicht, wie üblich, intermolekular; dies wäre besonders dann vorteilhaft, wenn die Struktur des Komplexes und damit die Anordnung der beiden Metallzentren wohldefiniert ist. Auf solche Systeme stieß man bei Untersuchungen zum „induzierten“ Elektronentransfer^[73]; wenn zum Beispiel ein starkes Einelektronen-Oxidationsmittel mit **2** reagiert,



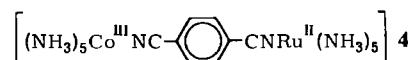
kann das entstehende, koordinierte organische Radikalion in einer intramolekularen Elektronenübertragung durch Co^{III} zur Carbonsäure oxidiert werden. In einigen Fällen kann die intramolekulare Elektronenübertragung durch die Reaktion des Radikalions mit dem freien Oxidationsmittel verhindert werden; es sind jedoch, wenn überhaupt, für diese Systeme nur relative Geschwindigkeiten bekannt. Geschwindigkeiten des intramolekularen Transfers lassen sich aber bestimmen, wenn der organische Ligand durch pulsradiolytische Methoden zum Radikalion reduziert wird^[74]. Solche Untersuchungen sind zwar sehr wertvoll, dennoch ersetzen sie nicht die Experimente zur Elektronenübertragung zwischen Metallzentren.



Es wurde deshalb eine Strategie entwickelt^[75a], die auf den speziellen Eigenschaften der $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ - und $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ -Redoxpaare beruht. Das Prinzip ist folgendes: Wenn ein Komplex wie **3**^[76] mit beiden Metallzentren im oxidierten Zustand von einem freien Reduktionsmittel angegriffen wird, so wird Ru^{III} rascher reduziert als Co^{III} ; dies ist eine direkte Folge der unterschiedlichen Elektronenstruktur, πd^6 bei Co^{III} und πd^5 bei Ru^{III} . Bei Co^{III} wird viel mehr „Reorganisationsenergie“ benötigt, da das aufgenommene Elektron ein antibindendes Orbital besetzt. Im folgenden Schritt reduziert das Ru^{II} - das Co^{III} -Zentrum in einem intramolekularen Prozeß, zumindest dann, wenn die Lösung des zweikernigen Komplexes hinreichend verdünnt ist.

Bei der ersten Synthese^[75a] eines $\text{M}_\text{A}^{\text{III}} \text{M}_\text{B}^{\text{III}}$ -Komplexes wurde ein zwar einfallsreicher, jedoch vielstufiger Weg beschritten; das Produkt hatte außerdem den Nachteil, daß am Ruthenium nicht NH_3 , sondern ein Sulfat-Ion die *trans*-Position relativ zum Pyridin einnahm. Schäffer^[77] hat die Herstellungsmethode, aufbauend auf chemischen Ver-

fahren, die von *Sargeson* et al. entwickelt wurden^[78], wesentlich vereinfacht; er hat auch die intramolekulare Elektronenübertragung in **4** und in den entsprechenden Kom-



plexen des *ortho*- und *meta*-Dicyanbenzols untersucht. Unabhängig von uns haben *Haim* et al.^[79] ähnliche Experimente durchgeführt, allerdings mit dem Reduktionsmittel $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. Die Substitution an diesem Ion verläuft sehr leicht, so daß die von *Roberts*^[75b] verwendete einfache Mischtechnik benutzt werden kann.

Interessiert war man vor allem daran, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Veränderung der Struktur des Brückenliganden beeinflussen läßt. So hat man bei 4,4'-Bipyridin-Komplexen und Analoga die Verknüpfung zwischen den Pyridin-Ringen modifiziert^[76]; da die unmittelbare Umgebung am Metall nahezu gleich bleibt, ändert sich die Triebkraft der Reaktion kaum, und Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit können somit der veränderten elektronischen Kopplung zugeschrieben werden. Die Ergebnisse aus solchen Untersuchungen sind in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von *Haim*^[80] zusammengestellt worden. Ich möchte hier nur erwähnen, daß sich derartige Strategien auch auf Systeme von biochemischem Interesse übertragen lassen. *Gray* et al.^[81] sowie *Isied* et al.^[82] konnten im Cytochrom c die $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}]$ -Gruppe in einer vom Porphyrin relativ weit entfernten Position einbauen ($\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Abstand: 15 Å). In den beiden Arbeitsgruppen wurden unterschiedliche Pulsmethoden benutzt, um das Ru^{III} selektiv neben dem Fe^{III} zu reduzieren; obwohl die Ergebnisse beider Untersuchungen etwas differieren ($k = 20 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ bzw. $82 \pm 20 \text{ s}^{-1}$), zeigt sich doch deutlich, wie nützlich dieses allgemeine Konzept sein kann.

6.2. Stabile gemischvalente Moleküle

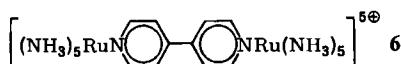
Das Wiederaufleben des Interesses^[83] an gemischvalenten Verbindungen begann mit dem Erscheinen von drei Übersichtsartikeln^[84-86] 1967 und mit der gezielten Synthese des ersten stabilen gemischvalenten Komplexes, der gemeinhin als „Creutz-Taube-Ion“^[87] bezeichnete Spezies **5**.



(Unabhängig von uns haben *Cowan* und *Kaufman*^[88] mit dem Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar ebenfalls eine solche Verbindung hergestellt.) *Peter Ford* und ich haben das Creutz-Taube-Ion erstmals 1967 erzeugt. Bei diesem Vorhaben motivierte uns eher die reine Neugier als der Wunsch, zu einem tieferen Verständnis der Eigenschaften gemischvalenter Verbindungen zu gelangen. Man erhält die Verbindung im völlig reduzierten Zustand ($\text{Ru}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}$) problemlos durch eine direkte Substitution von $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ mit Pyrazin; bei diesen Experimenten erwiesen sich unsere Kenntnisse über Koordinationseigenschaften und Substitutionsgeschwindigkeiten von Ruthenium in beiden Oxidationsstufen von großem Nutzen.

Ru^{II}-Komplexe, in denen ein Heterocyclus über ein Stickstoffatom koordiniert ist, zeigen eine sehr intensive Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums ($\pi^* \leftarrow \pi d$)^[89]; da wir keine wesentliche Farbänderung bei der Einelektronen-Oxidation beobachteten, ließen wir es damit bewenden. Glücklicherweise nahm Carol Creutz das Projekt wieder auf; die Ergebnisse ihrer elektrochemischen Untersuchung, die sie etwa im Juni 1968 erhielt, zeigten, daß der gemischtvalente Zustand relativ zu den isovalenten Spezies sehr stabil ist. Wir schlossen daraus, daß eine starke elektronische Kopplung im gemischtvalenten System vorliegt. Inzwischen waren die Übersichten von Hush^[85] sowie von Robin und Day^[86] erschienen, und sie bestärkten uns, nach einer Intervalenz-Bande zu suchen; diese hat Carol Creutz dann tatsächlich im nahen Infrarot ($\lambda = 1570$ nm) gefunden (diese Region des Spektrums war zuvor von Chemikern kaum beachtet worden); sie beeinflußt natürlich die Farbe nicht. Eine Intervalenz-Absorption entspricht der Photonenenergie, die für die Übertragung eines Elektrons – unter Berücksichtigung der Franck-Condon-Barriere – vom reduzierten zum oxidierten Metallzentrum benötigt wird. Solche Intervalenz-Absorptionen geben dem Berliner Blau seine charakteristische, tiefblaue Farbe. Die Intervalenz-Absorption des Creutz-Taube-Ions liegt bei größerer Wellenlänge als die des Berliner Blaus, weil die beiden Eisenzentren in diesem nicht in gleicher Weise substituiert sind. So kommt eine von der Zusammensetzung herrührende Grundzustands-Energiedifferenz beim Elektronentransfer zur von der Franck-Condon-Barriere herrührenden hinzu, wenn der Prozeß durch ein Lichtquantum induziert wird.

Eines meiner Hauptinteressen auf dem Gebiet der gemischtvalenten Systeme ist die Suche nach einem Verständnis der energetischen Verhältnisse in diesen Spezies. Ich möchte an einem Beispiel zeigen, zu welchen Schlußfolgerungen wir bei unseren Untersuchungen kamen. Wir bedienten uns der theoretischen Modelle von Hush^[85], Mulliken und Person^[90] sowie Mayoh und Day^[91]; letztere haben das Ausmaß der Elektronendelokalisation mit der Elektronenstruktur korreliert, und zwar am Beispiel von **6**^[92].



Der Grundzustand von **6** wird durch Ladungsdelokalisation nur um etwa 50 cal stabilisiert; dies ist weit weniger als die Obergrenze von $5 \cdot 10^2$ cal, die elektrochemisch bestimmt wurde, und die der Gesamtstabilisierung des gemischtvalenten gegenüber dem isovalenten Zustand entspricht. Werden die Kernkoordinaten an jedem Zentrum so verändert, daß die Franck-Condon-Bedingung erfüllt ist, so läßt sich der aus der Elektronendelokalisation resultierende Energieunterschied zwischen den bindenden und den antibindenden Zuständen zu 2.2 kcal berechnen^[93]. Dies sollte ausreichen, um adiabatischen Elektronentransfer zu gewährleisten^[94] – in Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen bei der Untersuchung der intramolekularen Elektronenübertragung im Co^{III}/Ru^{II}-System mit 4,4'-Bipyridin sowie verwandten Brückenliganden^[76]. Ist die Elektronenübertragung adiabatisch, so errechnet man für die Geschwindigkeitskonstante der intramolekularen

Elektronenübertragung einen Wert von $3 \cdot 10^8$ s⁻¹, auch dies wieder in guter Übereinstimmung mit einer Abschätzung ($1.6 \cdot 10^8$ s⁻¹) aus Messungen intermolekularer Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten bei Pentaammin(pyridin)ruthenium-Komplexen^[95].

Es sind auch „delokalisierte“ gemischtvalente Moleküle hergestellt worden^[96], bei denen der Brückenligand zu groß ist, um eine direkte Überlappung der Metallorbitale zuzulassen. Diese Systeme zeichnen sich durch sehr ungewöhnliche Eigenschaften aus und sind Gegenstand laufender Untersuchungen^[97].

7. Abschließende Bemerkungen

In diesem Artikel habe ich mich auf Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Metallkomplexen beschränkt. Diese Einschränkung und damit der Verzicht, andere Systeme wie etwa organische Moleküle^[98], Nichtmetallverbindungen, Moleküle in angeregten Zuständen^[99, 100] oder Elektroden zu berücksichtigen, ist nicht so willkürlich, wie es zunächst den Anschein hat und wie es durch Platzmangel hervorgerufen sein könnte. Zugegebenermaßen beruhen alle Elektronenübertragungsprozesse auf denselben Grundlagen, zumindest dann, wenn man diese Grundlagen allgemein genug formuliert. Werden diese Prinzipien in den einzelnen Bereichen jedoch konkret, so kann die Chemie sehr verschieden sein; diese Unterschiede sind ja gerade der Stoff der Chemie. Der hier behandelte Reaktionstyp ist vielleicht der am eingehendsten untersuchte, und trotzdem ist, wie der Beitrag von Sutin^[36] zeigt, unser Verständnis der Grundlagen noch alles andere als perfekt. Selbst im Fall der so häufig untersuchten Fe³⁺/Fe²⁺-Austauschreaktion [Gl. (a)], mit der die Untersuchungen auf diesem Gebiet begannen, scheint die wichtige Frage nach dem adiabatischen oder nicht-adiabatischen Charakter der Reaktion noch nicht zur allgemeinen Zufriedenheit beantwortet zu sein. Trotzdem sind die Fortschritte enorm: Stark zugenumommen haben seit 1940 phänomenologische Beschreibungen derartiger Reaktionen; mehr als Schritt gehalten hat auch die theoretische Durchdringung dieses Gebietes. Bedeutende Fortschritte sind auf verwandten Gebieten zu verzeichnen, z. B. bei Untersuchungen von Elektrodenprozessen oder Atomübertragungsreaktionen (so etwa in der Verwendung von Übergangsmetallkomplexen zur „Vermittlung“ der Oxidationswirkung von O₂, z. B. bei der Oxidation von organischen Molekülen); beides ist für industrielle Anwendungen von größter Bedeutung, letzteres auch für ein Verständnis der chemischen Vorgänge in der lebenden Zelle. Da alle diese Gebiete miteinander verwoben sind, fördern Fortschritte in einem Bereich immer auch die Entwicklung in einem anderen.

Viele meiner Mitarbeiter, die zu den Fortschritten auf dem hier beschriebenen Gebiet beigetragen haben, sind in den Literaturzitaten genannt; dies ist eine implizite Anerkennung ihrer Leistungen. Da eine solche Übersicht nur unvollständig sein kann, sind andere nicht erwähnt, die ebenfalls Anteil an diesen Arbeiten hatten, und auch die nicht, deren Arbeitsgebiete in dieser Übersicht nicht Berücksichtigung finden konnten. Ich danke allen für ihre Hilfe und für das, was ich bei dieser Zusammenarbeit lernen konnte. Da aus diesen Zeilen nicht deutlich werden kann, welcher Art die Beiträge meiner

Mitarbeiter waren, sollte ich hinzufügen, daß ich mich immer auf die Selbständigkeit meiner Mitarbeiter verlassen habe; mein Beitrag bestand zum großen Teil darin, die Kontinuität zu gewährleisten. Ich möchte auch für die finanzielle Unterstützung meiner Forschungen durch Institutionen der Regierung der USA danken, die 1950 durch das Office of Naval Research begann. Später erhielt ich teilweise Unterstützung von der U.S. Atomic Energy Commission und danach von der National Science Foundation und von den National Institutes of Health (General Medical Sciences). Schließlich möchte ich noch dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society für Forschungsmittel danken.

Eingegangen am 27. Februar 1984 [A 493]
Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Kain, Frankfurt am Main

- [1] *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1983).
- [2] G. von Hevesy, L. Zechmeister, *Ber. Disch. Chem. Ges.* 53 (1920) 410.
- [3] G. T. Seaborg, *Chem. Rev.* 27 (1940) 199.
- [4] J. Kennedy, S. Ruben, G. T. Seaborg in [3], S. 256.
- [5] Die Begriffe „self-exchange“ (Selbsttausch) und „cross-reaction“ wurden von R. A. Marcus eingeführt (*Faraday Discuss. Chem. Soc.* 29 (1960) 21 und *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 853), um eine Beziehung zwischen den spezifischen Geschwindigkeiten von „cross“-Reaktionen wie etwa $\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{V}^{3+}$ und der Selbsttausch-Prozesse der beteiligten Reaktanten $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ und $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ abzuleiten. Diese Beziehung berücksichtigt den Einfluß von ΔG° auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
- [6] R. W. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 3315.
- [7] J. Silverman, R. W. Dodson, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 846.
- [8] W. B. Lewis, C. D. Coryell, S. W. Irvine, Jr., *J. Chem. Soc.* 1949, 386.
- [9] Die Bezeichnung „inner-sphere“ gilt für Reaktionen, bei denen das oxidierende und das reduzierende Metallzentrum durch echte Bindungen mit einem verbrückenden Liganden verknüpft werden. In früheren Arbeiten wurde angenommen, daß der Brückenligand bei der Elektronenübertragung eine besondere Rolle spielen müsse. Aus jüngeren Untersuchungen zum intramolekularen Elektronentransfer sind jedoch Beispiele bekannt, in denen der Brückenligand lediglich die Funktion hat, die beiden Reaktionspartner zusammenzuhalten. „Inner-sphere“ oder „outer-sphere“?
- [10] T. Holstein, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 832.
- [11] W. F. Libby, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 863.
- [12] Als historische Fußnote möchte ich anmerken, daß James Franck sehr an der Elektronenübertragung in chemischen Reaktionen interessiert war; er sah die Bedeutung des Franck-Condon-Prinzips für ein Verständnis der experimentellen Beobachtungen.
- [13] H. C. Brown, Diskussion des Beitrags [11], *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 868.
- [14] W. F. Libby, Diskussion des Beitrags [11], *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 866. Siehe auch H. C. Brown, Diskussion des Beitrags [7], *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 852.
- [15] R. W. Dodson, N. Davidson, Diskussion des Beitrags [11], *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 866.
- [16] H. Taube, H. Myers, R. L. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4118.
- [17] H. Taube, H. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2103.
- [18] H. Taube, *Chem. Rev.* 50 (1952) 69.
- [19] Über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Hydratation von Ionen vgl. den Beitrag von J. P. Hunt und H. L. Friedman in [1], S. 359.
- [20] R. Bjerrum, K. Poulsen, *Nature* 169 (1952) 463.
- [21] M. Eigen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 17 (1954) 1.
- [22] J. Bjerrum, *Z. Phys. Chem. Stöchiom. Verwandtschaftslehre* 59 (1907) 336, 581; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 119 (1921) 179.
- [23] J. P. Hunt, H. Taube, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 757; 19 (1951) 602.
- [24] C. W. Meredith, *U. S. Atomic Energy Rep. UCRL-11704*, Berkeley, USA 1965; die Arbeit wurde unter Aufsicht von R. E. Connick durchgeführt.
- [25] J. P. Candler, J. Halpern, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 766.
- [26] H. Taube, E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4053.
- [27] D. L. Ball, E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1091.
- [28] R. Snellgrove, E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 8609.
- [29] H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4481.
- [30] A. E. Ogard, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1084.
- [31] L. Gjertsen, A. C. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 1572; J. C. Shepard, A. C. Wahl, *ibid.* 79 (1957) 1020.
- [32] N. Sutin, B. M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 70.
- [33] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 15 (1964) 155, zit. Lit.
- [34] N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 557.
- [35] In dem Prozeß

$$\begin{array}{c} \text{A} \cdot \text{B}^\ominus \longrightarrow [\text{AB}^\ominus] \longrightarrow \text{A}^\ominus \cdot \text{B} \\ \text{I} \qquad \qquad \qquad \text{II} \end{array}$$
ist I der Vorläuferkomplex; für II ist die Gesamtenergie unabhängig davon, ob sich das Elektron am Atom A oder B befindet, d. h. die Franck-Condon-Bedingung ist erfüllt. Bei adiabatischem Verhalten ist die Elektronendelokalisation groß genug, um bei Erreichen von II Elektronenübertragung zu gewährleisten; die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann allein davon abhängen, wie rasch der Zustand II erreicht wird. Bei nicht-adiabatischem Verhalten passiert das System mehrmals den Zustand II, bevor Elektronenübertragung eintritt; sowohl die Franck-Condon-Barriere als auch die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung im Zustand II sind dann geschwindigkeitsbestimmend.
- [36] N. Sutin in [1], S. 441.
- [37] L. E. Orgel, *Rept. Xth Cons. Inst. Int. Chem. Solvay* 1956, 289.
- [38] P. George, J. Griffith, *Enzyme* 1 (1959) 347.
- [39] J. Halpern, L. E. Orgel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 29 (1960) 32.
- [40] A. M. Zwickel, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2915.
- [41] J. Halpern, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3002.
- [42] G. Dulz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 829.
- [43] T. J. Connocholi, G. H. Nancolle, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1453.
- [44] T. J. Connocholi, G. H. Nancolle, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 459.
- [45] A. G. Sykes, R. N. V. Thorneley, *J. Chem. Soc.* 1970, A232.
- [46] J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1276.
- [47] H. J. Price, H. Taube, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1.
- [48] A. Haim, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4210.
- [49] S. Fronaeus, R. Larsson, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 1447.
- [50] J. H. Espenson, J. P. Birk, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3280; 90 (1968) 1153.
- [51] W. Kruse, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 526.
- [52] D. L. Toppen, R. G. Linck, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2635.
- [53] F. Basolo, M. L. Morris, R. G. Pearson, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 29 (1960) 80.
- [54] F. A. L. Anet, E. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2649.
- [55] J. H. Espenson in [1], S. 189.
- [56] Letzte Veröffentlichung in dieser Reihe: R. T. M. Fraser, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2239.
- [57] Ich schulde meinen Mitarbeitern während meiner ersten Jahre an der Stanford University Dank für das Bemühen, die Dinge zurechtzurücken. Besonderer Dank gebührt E. S. Gould, der als erster die Widersprüchlichkeiten entdeckte, und J. K. Hurst, der viele der zweifelhaften Experimente wiederholte.
- [58] F. R. Nordmeyer, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4295; 90 (1968) 1162.
- [59] Die Beziehung zwischen der Reduzierbarkeit der Liganden und ihrer Effektivität beim „Vermitteln“ der Elektronenübertragung wurde schon früher gefunden: E. S. Gould, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1318.
- [60] D. K. Sebera, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1785.
- [61] Siehe z. B.: E. S. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4360.
- [62] J. F. Endicott, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4989; *ibid.* 86 (1964) 1686; *Inorg. Chem.* 4 (1965) 437.
- [63] K. Gleu, K. Breuel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 237 (1938) 335.
- [64] R. Gaunder, H. Taube, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2627.
- [65] A. Anderson, N. A. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3826.
- [66] Es gibt überzeugende indirekte Hinweise darauf, daß die Geschwindigkeitskonstante des outer-sphere-Selbsttausches $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ca. $5 \cdot 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beträgt: W. S. Melvin, A. Haim, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2016.
- [67] T. J. Meyer, H. Taube, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2369.
- [68] H. D. Stynes, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2304.
- [69] Berechnungen der Barriere der inner-sphere-Elektronenreorganisation lassen einen „Nicht-Adiabatizitätsfaktor“ in der Größenordnung von einigen Zehnerpotenzen zu: Vgl. J. F. Endicott, K. Krishan, T. Ramasami, P. F. Rotzinger in [1], S. 141.
- [70] S. S. Isied, H. Taube, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3070.
- [71] T. J. Meyer, H. Taube, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2361.
- [72] D. E. Harrison, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5706.
- [73] R. Robson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6487; J. French, H. Taube, *ibid.* 91 (1969) 6951; früheste Beispiele: P. Saffir, *ibid.* 82 (1960) 13.
- [74] M. Z. Hoffman, M. Simic, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1957.
- [75] a) S. S. Isied, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8198; b) schon früher hatte Kirk Roberts versucht, einfach den Co^{III} -Komplex mit $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ umzusetzen. Die Substitutionsgeschwindigkeit ist jedoch relativ zur intramolekularen Elektronenübertragung zu niedrig.
- [76] H. Fischer, G. M. Tom, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5512.
- [77] L. Schäffer, unveröffentlicht.

- [78] N. E. Dixon, G. A. Lawrence, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 846.
- [79] D. G. Gaswick, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7845.
- [80] A. Haim in [1], S. 273.
- [81] J. R. Winkler, D. G. Nocera, K. M. Yocom, E. Bordignon, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5798.
- [82] S. S. Isied, G. Worosila, S. J. Atherton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7659.
- [83] Den Stand der Forschung auf diesem Gebiet demonstriert der kürzlich erschienene Beitrag über gemischvalente nd^5/nd^6 -Moleküle: C. Creutz in [1], S. 1.
- [84] G. C. Allen, N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 357.
- [85] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 391.
- [86] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.
- [87] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3988; 95 (1973) 1086.
- [88] D. O. Cowan, F. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 219.
- [89] P. Ford, F. P. De Rudd, R. Gaunder, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1187.
- [90] R. S. Mulliken, W. B. Person: *Molecular Complexes*, Wiley, New York 1969, Kap. 2.
- [91] B. Mayoh, P. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2885; *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2273.
- [92] G. M. Tom, C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7828.
- [93] J. E. Sutton, P. M. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1017; J. E. Sutton, H. Taube, *ibid.* 20 (1981) 3125.
- [94] N. Sutin in G. L. Eichhorn: *Inorganic Biochemistry*, Vol. 2, Elsevier, New York 1973, S. 611.
- [95] G. M. Brown, H. J. Krentzien, M. Abe, H. Taube, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3374.
- [96] P. A. Lay, R. H. Magnuson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2507.
- [97] Spektroskopische Untersuchungen von J. Ferguson et al. (Australian National University, Canberra) sind im Gange.
- [98] R. A. Sheldon, J. Kochi: *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1981.
- [99] P. Ford, D. Wink, J. Dibenedetto in [1], S. 213.
- [100] T. J. Meyer in [1], S. 389.

„... die Chymie anwendbarer und gemeinnütziger zu machen“ – Wissenschaftlicher Orientierungswandel in der Chemie des 18. Jahrhunderts**

Von Christoph Meinel*

Im Jahre 1751 führte der schwedische Chemiker *Johan Gottschalk Wallerius* die Unterscheidung von „reiner“ und „angewandter“ Chemie ein, die sich rasch durchsetzte und von den übrigen Naturwissenschaften übernommen wurde. Dahinter stand programmatisch eine neue Wissenschaftskonzeption von der Chemie, die den Kenntnisstand und die Leistungsfähigkeit des Faches auf den allgemeinen und ökonomischen Nutzen hin ausrichtete und der Chemie einen neuen Platz im System der Wissenschaften sowie in der Gesellschaft zuwies. Die Motive und Ursachen des damit verbundenen wissenschaftlichen Orientierungswandels verdeutlichen die sozialen und institutionellen Bedingungen, unter denen sich das Fach zu einer selbständigen akademischen Disziplin entwickelt hat.

1. Die „Chemische Revolution“

Im Zeitalter der Aufklärung hat sich die Chemie vom bescheidenen Stand einer medizinischen Hilfswissenschaft zum Rang einer beachteten und an nahezu allen Universitäten vertretenen Modewissenschaft emanzipiert. Die Dynamik dieses Prozesses zieht seit jeher die Aufmerksamkeit der Wissenschaftshistoriker auf sich; denn dreierlei macht diesen Vorgang bemerkenswert.

Zum einen ist es die Tatsache, daß die „Chemische Revolution“ trotz der bedeutenden theoretischen und praktischen Leistungen, die das Fach schon vorzuweisen hatte, erst relativ spät eintrat, mißt man sie an den Entwicklungen in Astronomie und Physik von *Kopernikus* bis *Newton*,

also an der eigentlichen „Naturwissenschaftlichen Revolution“. *Herbert Butterfield* hat deshalb von einer „postponed scientific revolution in chemistry“ gesprochen^[1], und eigenartigerweise waren sich die Chemiker der Zeit dieser Tatsache durchaus bewußt. In der französischen *Encyclopédie*^[2], die wie kein zweites Werk zum Sprachrohr der Aufklärung wurde, rief *Gabriel François Venel* (1723–1775) schon 1753 nach jenem „neuen Paracelsus“, der die Chemie zur Höhe wahrer Naturwissenschaft erheben werde: „Il est clair que la révolution qui placeroit la Chimie dans le rang qu'elle mérite, qui la mettroit au moins à côté de la Physique calculée; que cette révolution, dis-je, ne peut être opérée que par un chimiste habile, enthousiaste, et hardi, qui se trouvant dans une position favorable, et profitant habilement de quelques circonstances heureuses, sauroit réveiller l'attention des savans, d'abord par une ostentation bruyante, par un ton décidé et affirmatif, et ensuite par des raisons, si ses premières armes avoient entamé le préjugé“^[2].

Zum anderen ging die Emanzipation der Chemie mit einem grundlegenden Theoriewandel einher. Die bis dahin

[*] Dr. C. Meinel

Institut für Geschichte der Naturwissenschaften,
Mathematik und Technik der Universität
Bundesstraße 55, D-2000 Hamburg 13

[**] Nach einem Diskussionsvortrag „Pure and Applied Chemistry – The Foundation of a New Identity in Eighteenth-Century Chemistry“ auf dem 29. IUPAC-Congress in Köln am 6. Juni 1983.