

Koordinationsselektivität und die Thermodynamik der Komplexbildung in Lösung*

Von G. SCHWARZENBACH

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Summary

The solution stabilities of metal complexes are extensively reviewed. Two extreme types of coordination behaviour can be distinguished readily, one shown by the d^0 -cations (prototypes for electrovalent behaviour), the other by the singly charged d^{10} -cations (prototypes for covalent behaviour). The character of all other metallic centres can be described as mixed. The influence of long-range Coulombic forces, as well as of short-range non-electrostatic forces (covalency, ligand field stabilisation, steric effects), on the thermodynamic functions of association processes in solution is also discussed.

Für die Klassifikation der Verbindungen metallischer Elemente ist es zweckmäßig, sich diese zunächst als aus Atomionen zusammengesetzt zu denken, deren Ladung (Oxydationszahl) und nächste Umgebung (Koordinationszahl und Koordinationsgeometrie) als Ordnungsprinzipien dienen. Mit diesen gelingt es, unabhängig von der Kontroverse über die Natur der den Zusammenhalt der Atomverbände bewirkenden Kräfte, die stöchiometrische Zusammensetzung und die Struktur zu kennzeichnen. Daß dabei eine Aussage über das Wesen der Bindungen zwischen den metallischen Zentren und den Ligandatomten bewußt vermieden werden soll, wird durch den Begriff Koordination (einander zugeordnet) treffend zum Ausdruck gebracht¹.

Die von Metallatomen ausgehenden Bindungen sind in der Regel stark polar, aber die Koordinationssphäre wird meistens nicht lediglich durch die zwischen den Atomionen wirkenden elektrostatischen Kräfte zusammengehalten, so wie es sich KOSSEL vorstellte². Zahlreiche Erscheinungen weisen darauf hin, daß oft Kovalenz im Spiel ist³. Ein besonders wichtiges dieser Phänomene ist die Koordinationsselektivität: Wenn man den Kationen der verschiedenen Metalle verschiedene Liganden (Anionen oder Dipolmolekeln) offeriert, so treffen sie eine Auslese, die nicht verständlich ist aufgrund der Größen, welche die Coulomb-Kräfte bestimmen: Ladung, Dipolmoment, Polarisierbarkeit und Radien der Reaktanden.

1. Metallische Zentren

Für den Chemiker stecken die Metallkationen stets in ihren Koordinationshüllen, und weil Kovalenz im Spiel sein kann, ist die Oxydationsstufe lediglich eine formale

Ladungszahl, welche aus der analytischen Zusammensetzung der Verbindungen abgeleitet wird (die mit römischen Ziffern zu kennzeichnende stöchiometrische Wertigkeit). In heißen Gasen hingegen (Flammen, Lichtbogen, Funken) kommen nackte Atomionen vor, und die Atomspektroskopie macht exakte Aussagen über deren Elektronenkonfiguration. Diesbezüglich herrschen bei Gaskationen einfachere Verhältnisse als bei ungeladenen Gasatomen⁴, wo oft der Einbau von

Tabelle 1. Metallische Zentralionen

d^0 -Zentren, Kationen mit Edelgaskonfiguration:

Li (I), Na (I), K (I), Rb (I), Cs (I)
Be (II), Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Ra (II)
Al (III), Sc (III), Y (III), La (III)
Lanthanidkationen (III)
Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV), Th (IV) usw.

nd^q -Zentren ($0 < q < 10$), Übergangsmetallkationen:

$3d^1$: Ti (III), V (IV)	$3d^6$: Fe (II), Co (III)
$3d^2$: V (III)	$3d^7$: Co (II)
$3d^3$: V (II), Cr (III)	$3d^8$: Ni (II)
$3d^4$: Cr (II), Mn (III)	$3d^9$: Cu (II)
$3d^5$: Mn (II), Fe (III)	

Es ist bemerkenswert, daß praktisch von keinem der $4d^q$ - und $5d^q$ -Zentren der Aquokomplex bekannt ist*.

nd^{10} -Zentren, Kationen mit gefüllter d -Schale:

Cu (I), Ag (I)
Zn (II), Cd (II), Hg (II)
Ga (III), In (III), Tl (III)

$nd^{10}(n+1)s^2$ -Zentren, Kationen mit dem sogenannten inerten Elektronenpaar:

Tl (I), Sn (II), Pb (II), As (III), Sb (III), Bi (III).

* Erst kürzlich ist erstmals das Spektrum von $\text{Pd}(\text{OH}_2)_4^{2+}$, dem Aquokomplex vom $4d^8$ -Zentrum Pd (II), beschrieben worden⁵.

* Eingegangen am 3. Oktober 1972.

¹ A. WERNER, *Z. anorg. allg. Chem.* **3** (1893) 267.

² W. KOSSEL, *Ann. Physik* **49** (1916) 229. A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*, Verlag Hirzel, Leipzig 1931.

³ N. V. SIDGWICK, *The Electronic Theory of Valency*, Oxford University Press, 1927.

⁴ Tafeln über Elektronenkonfiguration in Lehrbüchern der anorganischen Chemie.

⁵ L. I. ELDING, *Inorg. Chim. Acta* 1972.

Elektronen in höhere Quantenschalen erfolgt, bevor die vorhergehende voll besetzt ist. Stets wird die Gruppe der *d*-Orbitale belegt, bevor ein Elektron in das nächste *s*-Orbital eintritt, entsprechend folgender Reihe zunehmender Energie: $nd < (n+1)p$. Das führt zur Regel, daß der Mehrgehalt an Elektronen eines Metallkations gegenüber dem vorhergehenden Edelgasatom alle *d*-Elektronen sind, solange deren Zahl 10 nicht übersteigt. Damit erhalten wir folgende Einteilung der metallischen Zentren, von denen nur diejenigen berücksichtigt werden sollen, die als Aquokationen in wässriger Lösung untersucht werden können (Tabelle 1).

2. Assoziation von Gasionen

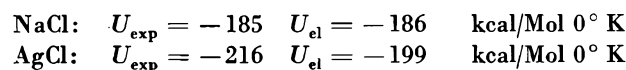
Stoffliche Umsätze lassen sich experimentell natürlich nicht mit Atomionen durchführen. Es sei aber daran erinnert, daß es manchmal möglich ist, indirekt quantitativen Aufschluß über die Koordination von nackten Ionen zu gewinnen, z. B. wenn der Atomverband eine kristalline binäre Verbindung ist:



g = Gas; *c* = kristallin; ΔH = Gitterenergie *U*.

Die Reaktionsenthalpie einer solchen Assoziation läßt sich aus experimentellen Daten (Haber-Bornscher Kreisprozeß) berechnen (U_{exp}) und mit der Coulomb-Energie (U_{el}) vergleichen, die beim Aufbau eines entsprechenden Ionengitters zu gewinnen wäre. Die Differenz der beiden Größen zeigt das Ausmaß der Kovalenz an.

Als Beispiel sei NaCl und AgCl herausgegriffen, die denselben Gitterbau mit einem nahezu identischen Kernabstand haben⁶.



Diese Zahlen zeigen, daß Silberchlorid im Gegensatz zu Natriumchlorid kein Salz ist, da zwischen dessen Ionen kovalente Bindungen bestehen, was den auffallenden Unterschied im Verhalten der beiden Verbindungen (z. B. Löslichkeit) bedingt. Man beachte aber, daß der Unterschied ($U_{\text{exp}} - U_{\text{el}}$) nur etwa 10% der Gitterenergie ausmacht. Auch bei ausgeprägter Kovalenz der Bindungen zwischen den Ionen ist der Coulomb-Anteil (Madelung-Energie) von Gasionenassoziationen stark dominierend. Das ist bei Assoziationen in der Lösungsphase nicht mehr so, wegen der dielektrischen Abschirmung der Ladungen.

3. Ligandaustausch

Bei stofflich durchführbaren Koordinationsprozessen handelt es sich stets um Ligandsubstitutionen. Von solchen kann man den Ersatz der Wassermolekeln der Metallaquoionen besonders gut quantitativ untersuchen,

weil in wässriger Lösung, wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten, tatsächlich frei bewegliche Ionen vorkommen. Mit diesem großen Tatsachenmaterial werden wir uns in erster Linie beschäftigen.

Zunächst ist bemerkenswert, daß die Substitution von H_2O durch einen neuen Liganden in den meisten Fällen so rasch erfolgt, daß der Prozeß mit der Beendigung des Mischens der Lösungen der Reaktanden bereits abgelaufen ist. Das ist überraschend, weil beim Austausch Bindungen erheblicher Stärke gebrochen und gebildet werden. Für die Loslösung einer einzigen H_2O -Molekel vom Metallion sind bei I-, II- und III-wertigen Kationen nämlich etwa 10 bzw. 50 und 100 kcal/Mol notwendig*, also Beträge, welche die Bindungsenergien der gewöhnlich so langsam reagierenden organischen Molekeln oft wesentlich übersteigen.

Die Relaxationsmethoden⁷ brachten eine erste Information über die Kinetik dieser raschen Substitutionsprozesse. Bei d^0 -Zentren betragen die Halbwertszeiten Nano- bis Mikrosekunden, wobei die Alkaliionen nur wenig rascher sind als die II-wertigen Erdalkali- und die III-wertigen Kationen der Lanthaniden – langsamer sind einzig die kleinen d^0 -Kationen Be_{aq}^{2+} ($t_{1/2} \sim 10^{-2}$ sec) und Al_{aq}^{3+} ($t_{1/2} \sim 1$ sec). Es ist offensichtlich, daß die Hydratationsenthalpien nicht ausschlaggebend sind, denn sonst müßte die Ladung des Kations eine dominierende Rolle spielen. Ebenso rasch wie die Alkali- und Erdalkalitionen reagieren die Komplexe der I- und II-wertigen d^{10} -Zentren, wie Ag(I) und Hg(II), obschon bei den Bindungen sicher Kovalenz im Spiel ist. Von den Aquoionen der Übergangsmetalle $3d^7$ ist die Mehrzahl ebenfalls sehr labil, entsprechend Halbwertszeiten von 10^{-8} bis 10^{-5} sec. Deutlich langsamer sind nur V(II) und Ni(II), also die Komplexe von $3d^3$ und $3d^8$.

Ausgesprochen langsam ($t_{1/2} \gg 1$ sec) reagieren die Komplexe der III-wertigen Zentren $3d^3$ und $3d^6$, also Cr(III) und Co(III) und fast alle der Zentren $4d^2$ und $5d^2$ (die aber nicht als Aquoionen untersucht werden können). Auch bei den Übergangsmetallen der zweiten und dritten großen Periode sind die d^6 [Rh(III), Ir(III), Pt(IV)] und die d^8 [Pd(II), Pt(II), Au(III)] die inertesten.

Diese inertesten Komplexe spielten geschichtlich eine wichtige Rolle, weil bei deren Metallen die klassische, rein präparative Komplexchemie besonders erfolgreich war. Die Fülle der kristallin herstellbaren Verbindungen von Cr(III), Co(III), Rh(III), Pt(II) und Pt(IV) und der Versuch, diese zu ordnen, ließ die Koordinationslehre entstehen¹. Besonders groß ist die Zahl der Mischkomplexe, die zwei verschiedene Liganden enthalten $[ML_n A_{N-n}]^{(v-n)}$, nämlich ein Anion L^- (Halogen, OH^- , NO_2^- usw.) und einen Dipolliganden A, bei dem es sich

* Die Hydratationsenthalpien [ΔH der Reaktion: $M^{v+}(g) \xrightarrow{\text{Wasser}} Maq^{v+}$] betragen etwa 100 ($v = 1$), 500 ($v = 2$) und 1000 ($v = 3$) kcal/Mol. Es ist vernünftig anzunehmen, daß mindestens 2/3 dieser Beträge auf die Anlagerung der ersten Hülle von 6 H_2O -Molekeln entfallen.

meistens um NH_3 handelte. Die Zahl n kann dabei beliebige Werte zwischen 0 und N annehmen. Bei diesen erkannte WERNER, daß vom Metallatom mehr als ν Bindungen ausgehen müssen [Kernformeln mit der Hauptvalenzzahl ν und $(N - \nu)$ Nebenvalenzen] und bemerkte die Bedeutung der Koordinationszahl N für die Klassifikation. Daß schließlich Haupt- und Nebenvalenzen in den fertig gebildeten Verbindungen nicht unterscheidbar sind, führte schließlich dazu, die erstere als Ladungszahl zu interpretieren, womit zugleich der Begriff Nebenvalenz seinen Sinn verliert.

WERNER glaubte an die Universalität seiner Koordinationslehre, aber bei den meisten Metallen erwies es sich als unmöglich, die Mischkomplexe zu fassen. Gewöhnlich können nur Salze der Endglieder $[\text{MA}_N]^{n+}$ und $[\text{ML}_N]^{(n-N)}$ isoliert werden. Erst die messende Komplexchemie, deren Methoden ab 1941 entwickelt worden sind⁸, brachte den experimentellen Beweis, daß WERNER recht hatte. Ausgehend von einem Metallaquoion bekommen wir mit einem Liganden $\text{L}^{\lambda-}$ (dessen Ladung λ beliebig sein kann) fast immer die Reihe der Komplexe $[\text{ML}_n(\text{OH}_2)_{N-n}]^{(n-n\lambda)}$. Aber wegen der großen Geschwindigkeit des Ligandaustausches ist jede dieser Spezies mit den Nachbarkomplexen im laufenden Gleichgewicht, und es ist dieser Umstand, der eine Isolierung der Zwischenglieder mit $0 < n < N$ gewöhnlich verunmöglicht.

4. Komplexbildungskonstanten

Die messende Komplexchemie hat es also mit Stufen-gleichgewichten folgenden Typs zu tun⁹:



Die Ladungen werden bei dieser abgekürzten Schreibweise weggelassen, und die H_2O -Molekeln der Aquohülle werden nicht vermerkt. Jedoch darf nie vergessen werden, daß es sich nicht um einfache Adduktbildungen handelt, sondern um Substitutionsprozesse. Unter den Gleichgewichtskonstanten sind zwei Typen zu unterscheiden:

Individuelle Stabilitätskonstanten:

$$K_n = \frac{[\text{ML}]}{[\text{ML}_{n-1}] \cdot [\text{L}]} \quad (3)$$

Bruttobildungskonstanten:

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n} = \prod_{n=1}^n K_n \quad (4)$$

In den vergangenen dreißig Jahren hat sich ein großes Tatsachenmaterial über diese Lösungsstabilität von Metallkomplexen angesammelt¹⁰, wobei den Lösungen generell Inertelektrolyte zugefügt werden, weil man derart die ionale Stärke μ konstant halten kann, so daß Konzentrationen (symbolisiert durch eckige Klammern) in den Massenwirkungsausdrücken verwendet werden können.

Tabelle 2. Liganden für Komplexbildungsstudien in wässriger Lösung

C-Donoren (CN ⁻)	N-Donoren P-Donoren	O-Donoren S-Donoren	F ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ J ⁻
------------------------------	------------------------	------------------------	--

Um einen Überblick über das Koordinationsverhalten zu gewinnen, sollen alle möglichen Metallaquoionen mit den verschiedensten Liganden (Tabelle 2) kombiniert werden. Dann kann man die Größen $\log K_1$ oder $\frac{1}{n} \log \beta_n$ miteinander vergleichen, welche der Änderung der freien Enthalpie ΔG der Substitution einer Wassermolekel proportional sind.

$$\Delta G = -RT \ln K_1 \quad \text{oder} \quad = -\frac{1}{n} RT \ln \beta_n \quad (5)$$

Bei Chelatliganden ist die Zahl der koordinierten Ligandatome sowie der Chelateffekt zu berücksichtigen.

Schwierigkeiten ergeben sich, wenn der Ligand einen Niederschlag erzeugt. Die homogene Lösung über solchen Fällungen enthält aber wohl immer auch mononukleare Komplexe, deren Konzentration oft mit Hilfe radiometrischer Löslichkeitsbestimmungen erfassbar ist¹¹, so daß man nicht nur das sogenannte Löslichkeitsprodukt (das keinerlei Aussagen über die tatsächliche Löslichkeit macht), sondern auch die Gleichgewichtskonstanten der einfachen Assoziatbildung erhält. Allerdings sind noch verhältnismäßig wenige dieser Systeme so eingehend untersucht worden. Die Zahlen, die bisher bekanntgeworden sind, zeigen aber, daß die Mononuklearen allgemein um so stabiler sind, je kleiner das Löslichkeitsprodukt K_{sp} des Niederschlages ist. Für die Silberhalogenide gilt z. B. (in NaClO_4 $\mu = 1$):

	AgF	AgCl	AgBr	AgJ
$\log K_{sp} =$	sehr leicht löslich	-9,7	-12,7	-16,4
$K_{sp} =$	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-]$			
$\log K_1 =$	0	3,5	5,1	8,1
$K_1 =$	$[\text{AgX}]/[\text{Ag}] \cdot [\text{X}]$			

⁶ D. A. JOHNSON, *Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, 1968.

⁷ F. BASOLO und R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, John Wiley, New York 1967.

⁸ J. BJERRUM, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Thesis P. HAASE, Copenhagen 1941.

⁹ H. L. SCHLÄFER, *Komplexbildung in Lösung*, Springer-Verlag, 1961. F. C. ROSSOTTI und H. ROSSOTTI, *The determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, 1961.

¹⁰ L. G. SILLÉN und A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Tables, Chemical Society London 1964, Supplement Vol. 1967.

¹¹ G. SCHWARZENBACH und M. WIDMER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2613, 49 (1966) 111.

Es ist einleuchtend, daß die Kräfte, die den Zusammenhalt des endlosen Verbandes vermitteln, von derselben Art sind wie diejenigen zwischen den Atomen des entsprechenden mononuklearen Komplexes. Deshalb können zur Erkennung allgemeiner Komplexbildungstendenzen auch Löslichkeitsprodukte dienen. So ist etwa zu schließen, daß die Bildungskonstante des mononuklearen Thiokomplexes MS in der Reihe MnS , FeS , CoS , NiS , CuS zunehmen wird, weil das Löslichkeitsprodukt der Gitterverbände dieser Zusammensetzung abnimmt. Wir werden uns derartiger Schlußfolgerungen gelegentlich bedienen, wenn keine direkte Information über die Stabilität der einfachen Mononuklearen erhältlich ist. Dabei dürfen aber nur Löslichkeitsprodukte derselben Dimension miteinander verglichen werden, z. B. dasjenige der Silberhalogenide untereinander, aber nicht dasjenige der 1:1-Verbindung AgX (c) mit demjenigen des endlosen 2:1-Verbandes Ag_2S (c), denn K_{sp} hat im ersten Fall die Dimension $(\text{Mol/Liter})^2$ und im zweiten $(\text{Mol/Liter})^3$.

5. Koordinationscharakter

Wenn man das große, in den letzten Jahrzehnten gesammelte Material über die Lösungsstabilität der Metallkomplexe¹⁰ zu ordnen versucht, um einen Überblick über das Geschehen zu erhalten, erkennt man, daß es zwei verschiedene typische Verhaltensweisen gibt, die als A-Charakter und B-Charakter bezeichnet werden sollen. Als Prototypen für das A-Verhalten können die metallischen Zentren d^0 und für das B-Verhalten die d^{10} -Zentren der Oxydationszahl I dienen. Alle anderen Metallkationen zeigen sowohl A- als auch B-Charakter, wobei alle denkbaren Verhältnisse und Intensität der Ausprägung vorkommen. Die Bezeichnung stammt von derjenigen der Kolonnen des Periodensystems, in denen die Metalle plaziert sind, welche d^0 -Zentren (Ia, IIa ...) bzw. die Prototypen für den B-Charakter (Ib) liefern.

6. A-Charakter

Von den Liganden mit den in Tabelle 2 aufgeführten Gruppen vermögen lediglich Fluorid und die O-Donoren in wässriger Lösung mit den Aquoionen der d^0 -Zentren zu reagieren.

Halogenokomplexe: Sämtliche mehrwertige d^0 -Zentren der Tabelle I bilden Fluorokomplexe oder schwerlösliche Fluoride, die sich oft mit einem Überschuß von Alkalifluorid wieder lösen lassen.

Hingegen haben die d^0 -Zentren praktisch keinerlei Tendenz zur Koordination der schweren Halogenionen, auch nicht die höher geladenen. Das Aquosalz $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ kristallisiert aus rauchender Salzsäure aus, was zeigt, daß selbst bei großem Überschuß das Chlorion nicht erfolgreich mit H_2O zu koordinieren vermag, denn praktisch alles Wasser ist in einer solchen Lösung an das aquatisierte Proton ($H_3O_4^+$) gebunden. Von den

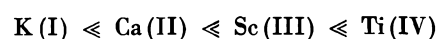
größeren III-wertigen d^0 [Sc (III), Y (III), Lanthanid (III)] werden zum Teil Assoziate mit Cl^- vermerkt, doch sind deren Stabilitätskonstanten klein ($\log K \sim 0$), und es ist wahrscheinlich, daß es sich lediglich um Ionenpaare handelt und es gar nicht zu einem Ersatz von H_2O in der ersten Koordinationssphäre gekommen ist. Dasselbe gilt offenbar auch vom 1:1-Komplex mit Th (IV) ($\log K_1 \sim 0,3$). Das kleinere Ti (IV), sowie Nb (V) und Ta (V) hydrolysieren in Wasser fast völlig zu Oxidhydraten, die sich erst in starker HCl wieder lösen lassen. Auch diese Lösungen enthalten aber offenbar keine wesentlichen Mengen an Chlorokomplexen. Ebenso wenig wie Cl^- kann man in wässriger Lösung Br^- und J^- mit Erfolg an d^0 -Zentren koordinieren.

Die wichtigsten Liganden für d^0 -Zentren sind die O-Donoren. Hydroxid, Phosphat, Carbonat und Oxalat liefern generell – von den Alkaliionen abgesehen – schwerlösliche Fällungen, die sich manchmal im Überschuß des Fällungsmittels wieder lösen lassen, wobei mononukleare Hydroxo-, Carbonato- und Oxalatokomplexe entstehen. Ausgezeichnete Chelatbildner sind Hydroxycarboxylate (Tartrat, Citrat), Aminopolycarboxylate (EDTA), Polyphenole (Brenzcatechin) und die Enolate von β -Diketonen (Acetylacetonat).

S-Donoren kann man aber in Gegenwart von Wasser nicht an d^0 -Zentren koordinieren. Sulfid und Mercaptide wirken als Protonenakzeptoren, so daß wieder die Metallhydroxide ausfallen. Weniger basische S-Donoren, wie Thioäther und Dithiocarbamate, reagieren nicht. Die Vorliebe der d^0 -Zentren für O- gegenüber S-Liganden kommt auch darin zum Ausdruck, daß wir sie in der Natur nie in sulfidischen, sondern stets in oxidischen Erzen antreffen (Oxide, Oxidhydrate, Silicate, Carbonate, Phosphate).

Von den d^0 -Zentren kann man in wässriger Lösung auch keine Ammin-, Phosphin- und Cyanokomplexe bekommen. Auch Ammoniak, organische Amine, die ziemlich stark basischen aliphatischen Phosphine sowie Cyanid wirken auf das Metallaquoionen deprotonierend und fällen das Hydroxid des betreffenden Metalls.

In bezug auf die Stabilität der sich bildenden Komplexe beobachtet man allgemein* eine gewaltige Zunahme mit steigender Ladung des d^0 -Kations und ein Absinken der Stabilitätskonstanten mit größer werdendem Kationenradius, z. B.:



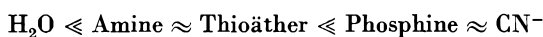
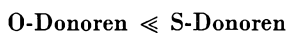
* Ausnahmen von dieser Regel können bei Komplexen multidentater Liganden vorkommen, wenn dessen Ligandatome aus sterischen Gründen beim kleineren Metallion nicht alle zu koordinieren vermögen, so daß dieses gegenüber dem größeren Kation ins Hintertreffen gerät. So wird z. B. die Stabilität der EDTA-Komplexe der II-wertigen d^0 -Zentren durch folgende Beziehung wiedergegeben: $Be(II) \approx Mg(II) < Ca(II) > Sr(II) > Ba(II)$.

Diese Abhängigkeit der Komplexstabilität von Ladung und Radius des Metallions läßt vermuten, daß die Koordination der d^0 -Zentren vor allem durch Coulomb-Kräfte geregelt wird. Elektrostatisch ist auch die Bevorzugung von F⁻- und O-Donoren vor den schweren Halogenionen und S-Donoren verständlich, da jeweils die negative Ladung des kleineren Ligandatoms näher an das Zentralion heranrücken kann. Ferner ist begreiflich, daß die schwächern Dipole der ungeladenen N- und P-Donoren (NH₃, Amine, Phosphine) in Gegenwart des stärkeren Dipols H₂O keine Möglichkeit haben, koordiniert zu werden. Deshalb kann die A-Charakteristik als *elektrovalentes Verhalten* bezeichnet werden.

Merkwürdig ist aber, daß die Metallaquoionen der d^0 -Zentren so ausschließlich mit F⁻- und O-Donoren reagieren. Daß CN⁻ und anionische S-Donoren (Sulfid, Mercaptid) nicht koordiniert werden, mag mit deren basischen Eigenschaften zusammenhängen, die die Metallhydroxidfällung veranlassen. Daß aber die aprotischen Anionen Cl⁻, Br⁻, J⁻ nicht erfolgreicher mit dem Dipol H₂O zu konkurrieren vermögen, ist sehr eigenartig. Während (H₂O)₅AlF²⁺ eine Stabilitätskonstante von etwa 10⁵ hat, entsteht selbst in konz. Salzsäure kein entsprechender Chlorokomplex, was nicht nur eine Folge des Unterschiedes der Ionenradien von F⁻ (1,33 Å) und Cl⁻ (1,82 Å) sein kann. Metallaquoionen haben offensichtlich eine besonders große Stabilität, die nicht verständlich ist als einfache elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkung. Um dieser besonderen Stabilität Rechnung zu tragen, ist angenommen worden, daß die Wassermolekeln der ersten Koordinationshülle untereinander über Wasserstoffbrücken verknüpft sind (the Royal rob of C. K. JÖRGENSEN¹²). Das Anion F⁻ könnte man ohne Schwierigkeiten anstelle einer H₂O-Molekel in einen solchen Mantel einfügen (so wie sich HF in die Eisstruktur einfügt), nicht aber Cl⁻, welches räumlich nicht paßt und dessen Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit H₂O gering ist. Wir werden später erneut sehen, daß man die Assoziatbildung in Lösung generell ohne genauere Kenntnis der Struktur der Solvathüllen der Reaktanden nicht quantitativ verstehen kann.

7. B-Charakter

Die niedrig geladenen d^{10} -Zentren Cu(I), Ag(I), Au(I) verhalten sich radikal verschieden von den d^0 , was durch folgenden Überblick über die Stabilitätsverhältnisse der Komplexe zum Ausdruck kommt:



Die schweren Halogenionen werden vor F⁻ stark bevorzugt, wie es die Zahlen auf Seite 3 zeigen. Daß S-Donoren viel stärker gebunden werden als entspre-

chende O-Donoren, kann man mit den mononuklearen Silberkomplexen Ag(OH)₂⁻ (log β₂ = 3,5) und Ag(SH)₂⁻ (log β₂ = 18) illustrieren; diese Spezies kommen in kleiner Konzentration im Gleichgewicht mit gefällttem Ag₂O bzw. Ag₂S vor und können radiometrisch erfaßt werden. Die Löslichkeitsprodukte der Sulfide dieser Metalle sind äußerst klein, und entsprechend finden wir Cu und Ag in sulfidischen und nicht in oxidischen Erzen. Auch die Mercaptide von Cu(I) und Ag(I) sind viel stabiler als die Alkohlolate, und sogar die aprotischen Thioäther bilden wasserstabile Komplexe. Gegenüber den niedrig geladenen d^{10} -Kationen kann nun der schwächere Dipol NH₃ erfolgreich mit OH₂ konkurrieren [Ag(NH₃)₂⁺: log β₂ = 7,2], und noch viel stabilere Komplexe bilden die Phosphine [Ag(PR₃)₂⁺: log β₂ = 21] und Cyanid [Ag(CN)₂⁻: log β₂ = 21].

Es ist offensichtlich, daß diese Erscheinungen nicht durch einfache elektrostatische Kräfte verursacht sein können, denn die Ladungen und Radien der koordinierenden Atome sind nicht die bestimmenden Größen für die Komplexstabilität: Von den drei B-Charakter-Prototypen bildet das größte, also Au(I), die stabilsten Addukte, und das Halogenion mit dem größten Radius wird bevorzugt. Ferner, wenn man die Ladung des metallischen Zentralatoms erhöht, d. h. eine Serie isoelektronischer d^{10} -Kationen vergleicht [Ag(I), Cd(II), In(III)], findet man ein Abfallen der Komplexstabilität mit zunehmender Oxydationszahl (s. auch Abschnitt 10). All das weist darauf hin, daß die Assoziatbildung auf die Ausbildung kovalenter Bindungen zurückzuführen ist. B-Charakteristik bedeutet also *kovalentes Verhalten*. Von dominanter Wichtigkeit für die Komplexstabilität erweisen sich das Ionisationspotential des dem Zentralion zugrunde liegenden Metalls (je edler das Metall, desto stabiler sind die Komplexe) und die Elektronegativität des Ligandelementes (die Komplexstabilität steigt mit abnehmender Elektronegativität). Es ist begreiflich, daß sich kovalente Bindungen (σ) um so eher bilden werden, je größer die Tendenz des Zentralatoms ist, Elektronen aufzunehmen, und je größer die Tendenz des Ligandatoms, solche abzugeben. Die Ligandatome von Elementen kleiner Elektronegativität (Cl, Br, J, S, P, C von CN⁻) besitzen aber auch energetisch günstige, leere *d*-Orbitale (oder «antibonding π»), so daß «backbonding» eintreten könnte, d. h. eine Rückgabe von Elektronen aus den gefüllten *d*-Orbitalen des d^{10} -Zentrums an das Ligandatom (π-Bindungen).

8. Classes a and b, «Soft» and «Hard»

Auf die beiden grundsätzlich verschiedenen Typen wurde bereits 1956 hingewiesen und versucht, das Verhalten der übrigen metallischen Zentren, die nicht als Prototypen gelten, als in komplizierter Weise vermischte A-

¹² C. K. JÖRGENSEN. *Inorganic Complexes*, Academic Press, London 1963.

und B-Charakteren zu beschreiben¹³. Nur wenig später haben AHLAND, CHATT und DAVIES¹⁴ vorgeschlagen, die Metallkationen in zwei Klassen einzuteilen, wobei folgende Kriterien in bezug auf die Stabilität der Komplexe als maßgebend angegeben sind:

class a: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$
 O-Donoren > S-Donoren
 N-Donoren > P-Donoren

class b: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$
 O-Donoren < S-Donoren
 N-Donoren < P-Donoren

Unsere A-Charakter-Prototypen gehören also zu «class a» und die B-Prototypen zu «class b». Wenn man aber auch die anderen metallischen Zentren zu ordnen versucht, erweist sich das System mit nur zwei Klassen als zu starr. Es gibt zahlreiche Metallionen, die aufgrund ihres Verhaltens gegenüber den Halogenionen einerseits und gegenüber O- und S-Donoren andererseits in verschiedene Klassen fallen. Deshalb ist die flexiblere Beziehung A- und B-Charakter vorzuziehen.

Von PEARSON¹⁵ wurden später die Bezeichnungen «hard acids» für positive Zentren mit A-Charakter und «soft acids» für solche mit B-Charakter vorgeschlagen. Die Verwendung eines deklinierbaren Adjektivs hat in der Tat Vorteile wegen der Möglichkeit, Graduierungen kurz zum Ausdruck zu bringen (hart, härter, härtest; weich, weicher, am weichsten). PEARSONS Bezeichnung suggeriert aber einen Zusammenhang mit der Polarisierbarkeit der betreffenden Atome, der keineswegs klar ist¹⁶. Man kann höchstens vielleicht behaupten, daß B-Charakter-Zentren in der Regel polarisierbarer sind als A-Charakter-Zentren.

9. Allgemeine und selektive Liganden

Wir werden auch PEARSONS Bezeichnung für die Liganden, nämlich «hard and soft bases», nicht verwenden. Es ist zweckmäßiger, die allgemeinen Liganden F^- - und O-Donoren, welche aufgrund von Coulomb-Kräften mit sämtlichen Metallkationen zu reagieren vermögen, von selektiven Liganden zu unterscheiden, die unter den metallischen Zentren eine um so engere Auswahl treffen (also um so selektiver fungieren), je kleiner ihre negative Ladung ist und um so geringer die Elektronegativität des Ligandelementes. Unter den Gruppen der Tabelle 2 sind Thioäther und Phosphine die selektivsten, vermögen sie sich doch in Wasser lediglich an metallische Zentren extremen B-Charakters zu koordinieren.

Im folgenden ist nun zu beschreiben, wie sich die d^{10} -Zentren höhere Oxydationszahl, die $nd^{10}(n+1)s^2$ -Zentren und die Übergangsmetallkationen nd^9 in wässriger Lösung gegenüber allgemeinen und selektiven Liganden verhalten.

10. Metallische Zentren nd^{10}

Die nd^{10} -Kationen der Oxydationszahl I haben wir als Prototypen des B-Charakters bezeichnet. Wenn die Ladung dieser Kationen nun ansteigt, so müssen die elektrostatischen Kräfte immer wichtiger werden, und da aufgrund solcher Coulomb-Wechselwirkung in wässriger Lösung nur F^- - und O-Donoren mit den H_2O der Aquohülle zu konkurrieren vermögen (s. das Verhalten der d^0 -Zentren), sollte die Stabilität der Komplexe mit selektiven Liganden absinken und nur die Assoziante mit F^- - und O-Donoren stabiler werden. Das erwartete Verhalten entspricht folgendem Schema:

B-Charakter	→	zunehmend A-Charakter
Cu(I) Zn(II) Ga(III) Ge(IV)	↓	
Ag(I) Cd(II) In(III) Sn(IV)	↓	
Au(I) Hg(II) Tl(III) Pb(IV)	↓	zunehmend B-Charakter

Wie Tabelle 3 für die Serie der isoelektronischen $4d^{10}$ -Zentren zeigt, sind die Verhältnisse aber verwickelter.

Tabelle 3. Stabilität von 1:1-Komplexen ($\log K_1$ bzw. $\frac{1}{2} \log \beta_2$) isoelektronischer $4d^{10}$ -Zentren. Raumtemperatur $\mu = 1$

Ligand	Ag(I)	Cd(II)	In(III)
F^-	-0,2 ¹⁰	0,5 ¹⁰	3,7 ¹⁰
OH^-	¹ 1,8 ¹⁰	~4 ¹⁰	~10 ¹⁰
EDTA-Anion	7 ¹⁰	16 ¹⁰	25 ¹⁰
Cl^-	3,5 ¹⁰	1,4 ¹⁰	~2,2 ¹⁰
Br^-	5,1 ¹⁰	1,8 ¹⁰	1,8 ¹⁰
I^-	8,1 ¹⁰	2,0 ¹⁰	1,6 ¹⁰
HS^-	13,3 ¹¹	7,6 ¹⁷	10,5 ¹⁸
² RS^-	13,0 ¹⁹	6,6 ²⁰	9,1 ²¹
² R_2S	3,5 ²²	~0 ²²	
NH_3	¹ 3,6 ¹⁰	2,7 ¹⁰	In(OH) ₃ ✓
² PR_3	11,8 ²³	3,9 ²³	In(OH) ₃ ✓
CN^-	¹ 10,5 ¹⁰	5,5 ¹⁰	In(OH) ₃ ✓

¹ $\frac{1}{2} \log \beta_2$ ² $R = -CH_2-CH_2-OH$

Der Erwartung entspricht das Verhalten der allgemeinen Liganden: sowohl die Stabilität der Fluoro- als auch der Hydroxokomplexe (und anderer O-Donoren-Komplexe) steigt mit der Oxydationszahl steil an, genau wie bei d^0 -Zentren. Auch wird, wie erwartet, für alle selektiven Liganden ein starker Abfall von Ag(I) zu Cd(II) beobachtet, und In(III) sowie Sn(IV) verhalten sich gegenüber NH_3 , Aminen, Phosphinen und Cyan wie mehrwertige A-Charakter-Zentren, denn es fallen die Metallhydroxide. Hingegen setzt sich bei den selektiven Halogenen der Rückgang der Komplexstabilität vom Cd(II) zum In(III) nur noch mit I^- fort, während $InCl^{2+}$ wieder etwas stabiler ist als $CdCl^+$. Ein nicht mehr zu übersehendes Minimum bei Cd(II) ist mit den Thioliganden HS^- und RS^- zu beobachten. Man beachte, daß In(III) gemäß seinem Verhalten gegenüber den Halogenen in die Ahrlund-Chatte-Davies-Klasse a, aber gemäß seinem Verhalten gegenüber HO^- und HS^- in die Klasse b gehört.

Allgemein scheint bei anionischen selektiven Liganden die Komplexstabilität nach einem anfänglichen Absinken bei weiterer Erhöhung der Oxydationszahl wieder anzusteigen. Das dürfte davon herrühren, daß die Ausdehnung der Metallorbitale mit steigendem ν kleiner wird, aber anionische und stark polarisierbare Ligandatome wegen der zunehmenden Coulomb-Kräfte auch näher heranrücken, so daß es trotzdem zur Überlappung kommt. Sicherlich verhalten sich die mehrwertigen nd^{10} nicht wie die entsprechenden nd^0 -Zentren. Die Ähnlichkeit ist nur in bezug auf das Verhalten gegenüber F^- - und O^- -Donoren sowie ungeladenen Liganden vorhanden, nicht aber gegenüber den schweren Halogenen und anionischen S-Donoren. Man vergleiche z. B. Sc(III), Y(III), La(III), die keine Chloro-, Bromo-, Jodo- und Thiokomplexe bilden, mit Ga(III), In(III), Tl(III), welche die schweren Halogenionen mit wachsendem n zunehmend komplexieren sowie schwerlösliche Sulfide bilden. Es ist sicher, daß die Stabilitätskonstanten der Chloro-, Bromo-, Jodo- und Thiokomplexe mit wachsender Oxydationszahl weiter ansteigen, denn Sn(IV) und Sb(V) binden nicht nur F^- , sondern auch die schweren Halogenionen und fallen mit H_2S als sehr schwerlösliche Sulfide aus, die sich in Alkalisulfid zu mononuklearen Thiokomplexen lösen, ohne Zweifel Assoziate sehr hoher Stabilität.

Auch das Verhalten der $nd^{10}(n+1)s^2$ -Zentren kann man mit der Aussage beschreiben, daß sie sich gegenüber F^- - und O^- -Donoren sowie ungeladenen Liganden wie d^0 -Kationen entsprechender Ladung verhalten; der B-Charakter tritt gegenüber Liganden ohne Ladung nicht in Erscheinung, auch bei niedriger Oxydationszahl, wohl aber gegenüber den anionischen selektiven Liganden. Tl(I), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III) koordinieren zwar nicht mit NH_3 , Phosphinen und Thioäthern, aber es bilden sich Komplexe mit Cl^- , Br^- , J^- ; es fallen schwerlösliche Sulfide, und im Gleichgewicht mit diesen gibt es mononukleare Thiokomplexe erheblicher Stabilität.

11. Übergangsmetallkationen nd^q

Eingehend untersucht worden ist vor allem die Reihe der II-wertigen $3d^q$ mit $q = 5$ bis 10. Von den Zentren mit weniger als 5 d -Elektronen ist Cr(III) ($3d^3$) weitaus das Wichtigste, doch sind Gleichgewichtsstudien wegen der Inertheit seiner Komplexe mit Schwierigkeiten verbunden. Andere Spezies mit $0 < q < 5$ liefern entweder stark reduzierende [Ti(III), V(III), V(II), Cr(II)] oder stark oxidierende [Mn(III)] Aquoionen, mit denen man leicht unterhalb das Abscheidungspotential von H_2 oder oberhalb dasjenige für O_2 gerät. Es besteht aber kein Zweifel, daß die $3d^1$ bis $3d^5$ vorwiegend A-Charakter haben. Komplexe mit Cl^- , Br^- , J^- bilden sich erst mit starken Lösungen der Halogenwasserstoffe ($c > 1$) und die wohlbekannten Salze mit $[Cr(OH_2)_4Cl_2]^+$ bzw. $[Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}$ lassen sich nur deshalb aus wässriger

Lösung isolieren, weil es sich um inerte Spezies handelt, deren thermodynamische Stabilität aber klein ist ($K_1 < 1$). Auch die Tendenz zur Koordinierung von S-Donoren ist gering [Cr(III) fällt mit H_2S als Hydroxid], und die Ammin- sowie Cyanokomplexe sind schwache Assoziate. Die inerten Aminkomplexe $[Cr(NH_3)_n(OH_2)_{6-n}]^{3+}$ sind zwar alle präparativ herstellbar, doch findet in Wasser freiwillige, wenn auch langsame Hydrolyse statt.

Für die vollständige Reihe der II-wertigen $3d^5$ bis $3d^{10}$ gilt die sogenannte Irving-Williams-Regel, wonach die Komplexstabilität regelmäßig von $3d^5$ bis $3d^9$ ansteigt, um beim Übergang zu $3d^{10}$ wieder etwas abzusinken:



Von dieser Regel gibt es nur ganz wenige Ausnahmen, welche vor allem Chelate mit multidentaten Liganden (z. B. EDTA) betreffen, die aus sterischen Gründen eine oktaedrische Koordinationsgeometrie vor einer quadratischen bevorzugen, was manchmal Cu(II) vor Ni(II) benachteiligt. Cu(II) hat nämlich eine ausgesprochene Tendenz, vier erste Ligandatome quadratisch zu koordinieren. Abweichungen kommen auch vor in den verhältnismäßig seltenen Fällen, bei denen der Ersatz der Aquohülle durch die neuen Liganden zu einer Umgruppierung der Elektronen führt. Das kann bei Fe(II), Co(II) und Ni(II) geschehen und ist sofort erkennbar am magnetischen Verhalten der gebildeten Komplexe: $Fe(OH_2)_6^{2+}$ (high spin) \rightarrow $Fe(CN)_6^{4-}$ (low spin); $Ni(OH_2)_6^{2+}$ (high spin) \rightarrow $Ni(CN)_4^{2-}$ (low spin); $Fe(OH_2)_6^{2+}$ (high spin) \rightarrow $Fe(phen)_3^{2+}$ (low spin).

Abb. 1 gibt eine graphische Darstellung der Regel für zwei O-Donoren (Citrat und Brenzcatechinat), einen Chelatliganden mit zwei O und einem N als Donoratome, der nur meridional zu koordinieren vermag (Dipicolinat), und einem bidentaten N-Donor (Äthylendiamin). Zudem ist die Löslichkeit der betreffenden Metallsulfide berücksichtigt [aufgetragen wurde $-(\log K_{sp} + 10)$]. Der Verlauf der Sulfidlöslichkeit macht es verständlich, daß die ersten dieser Übergangsmetalle (Mn, Fe) in der Natur vornehmlich in oxidischen, die spätern (Fe, Co,

¹³ G. SCHWARZENBACH, *Experientia Suppl.* 5 (1956) 162.

¹⁴ S. AHRLAND, J. CHATT und N. R. DAVIES, *Quart. Rev.* (London) 12 (1958) 265.

¹⁵ R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.

¹⁶ C. K. JÖRGENSEN, *Structure and Bonding*, Vol. 3, S. 105, Springer-Verlag, 1967.

¹⁷ J. STE-MARIE, A. E. TORMA und O. GÜBELI, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 662.

¹⁸ K. TUNABOYLU und G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 24 (1970) 424.

¹⁹ K. TUNABOYLU und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2166.

²⁰ G. SCHWARZENBACH et al., *Commemoration Volume for Lars Gunnar Sillén*, Royal Institute of Technology, Stockholm 1972.

²¹ K. TUNABOYLU und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) im Druck.

²² M. WIDMER und G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 24 (1970) 447.

²³ MAX MEIER, *Phosphinokomplexe von Metallen*, Diss. ETH, 1967.

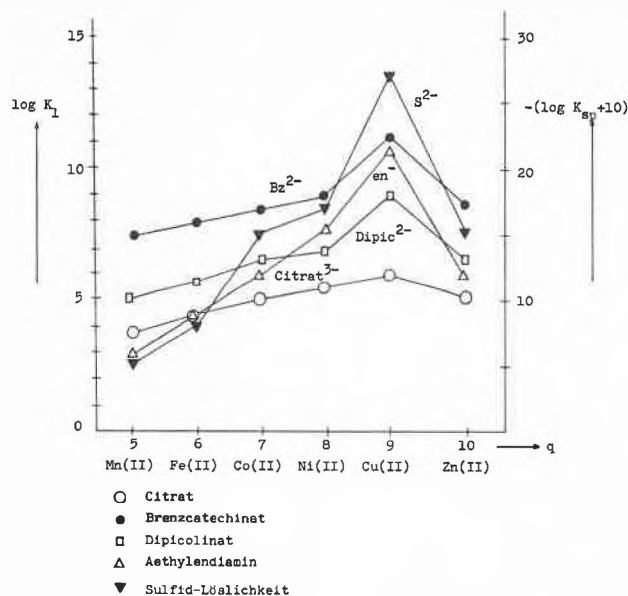


Abb. 1

Ni, Cu, Zn) aber vornehmlich in sulfidischen Erzen vorkommen.

Daß diese Stabilitätsfolge so allgemein angetroffen wird, hat offenbar zwei Ursachen. Erstens nehmen die Radien der Kationen vom Mn(II) ($r = 0,78 \text{ \AA}$) zum Cu(II) und Zn(II) – die von etwa derselben Größe sind ($r = 0,72 \text{ \AA}$) – ab, so daß bei vornehmlich durch elektrostatische Wechselwirkung verursachter Assoziatbildung Cu(II) das stabilste Produkt bildet. Zweitens nimmt das Ionisationspotential [ΔH der Reaktion: $M(g) \rightarrow M^{2+}(g) + 2e$] vom Mn (532 kcal/Mol) zum Cu (645 kcal/Mol) stark zu, um beim Übergang zum Zn (634 kcal/Mol) wieder abzusinken. Der auf Bildung kovalenter Bindungen zurückzuführende Anteil der Komplexstabilität ergibt also dieselbe Reihenfolge, aber wesentlich ausgeprägter, denn die 6 Metalle unterscheiden sich voneinander viel stärker im Ionisationspotential als in den Radien ihrer zweiwertigen Kationen. Das kommt in Abb. 1 zum Ausdruck, indem die O-Donoren, deren Ligandelement stark elektronegativer ist, ein viel weniger ausgeprägtes Maximum zeigen beim Cu(II) als N- und S-Donoren. Daß Brenzcatechinat stabilere Komplexe bildet als Citrat, ist einerseits darauf zurückzuführen, daß der Chelateffekt beim starren bidentaten Liganden größer ist und andererseits Phenolatsauerstoff wesentlich basischer ist als Carboxylatsauerstoff, also sowohl gegenüber dem Proton als auch gegenüber metallischen Zentren nukleophiler, was stärker kovalenten Charakter der Bindungen anzeigt.

Man hat auch versucht, die Irving-Williams-Regel ligandfeldtheoretisch zu deuten²⁴. Die sogenannte Ligandfeldstabilisierungsenergie (LFSE) muß ja vom d^5 - zum d^9 -Ion zunehmen, wenn der neue Ligand ein größeres Δ erzeugt als H_2O , also etwa bei N-Donoren. Nun befindet sich aber das Stabilitätsmaximum der Kom-

plexe nicht beim Ni(II), sondern beim Cu(II), und es ist nicht mehr als eine Vermutung, daß das mit dem Jahn-Teller-Effekt zusammenhängt, der ja auch für die beim d^9 -Kation beobachtete Abweichung der Koordinationsgeometrie vom Oktaeder verantwortlich gemacht wird. Bemerkenswert ist auch, daß es keinen eindeutigen Fall einer umgekehrten Irving-Williams-Reihe kennt. Eine solche wäre zu erwarten, wenn der neue Ligand ein kleineres Δ erzeugt als H_2O , also bei F^- und OH^- . Aber auch die mononuklearen Fluoro- und Hydroxokomplexe zeigen das Stabilitätsmaximum beim Cu(II). Die schweren Halogenionen, die ein besonders kleines Δ erzeugen, geben mit den II-wertigen $3d^9$ -Kationen nur ganz schwache Assoziate, deren Stabilität nur schwierig zu erhalten ist. Der Parameter Δ , der eine Rationalisierung der Spektren erlaubt, hängt sicher nur sehr bedingt mit der Lösungsstabilität (ΔG) der Komplexe zusammen, insbesondere wenn Kovalenz im Spiel ist.

Mit den Begriffen des elektrovalenten und kovalenten Verhaltens lassen sich aber die Stabilitätsverhältnisse der Komplexe der $3d^9$ -Kationen befriedigend beschreiben²⁵. Alle haben dominanten A-Charakter, dem aber mit steigendem q zunehmend B-Charakter überlagert ist und beim Cu(II) maximal wird, entsprechend dem beim Cu liegenden Maximum des Ionisationspotentials. Das muß sich besonders zeigen, wenn das Ligandelement eine kleine Elektronegativität hat. Unerwartet ist einzig, daß die schweren Halogenionen nicht besser befähigt sind, mit H_2O zu konkurrieren, was erneut mit der besonderen Struktur des Wassermantels zusammenhängen muß. So wie F^- paßt aber offenbar auch NH_3 in diese Struktur hinein, denn Wasserstoffbrücken $O-H-N$ sind kaum weniger stabil als $F-H-O$ und $O-H-O$. Sicher ist, daß das H_2O der Aquoionen statistisch ersetzt wird durch NH_3 , denn die Konstantenverhältnisse können mit guter Genauigkeit mit dem Ausdruck (7) berechnet werden⁸:

$$K_n/K_{n+1} = \frac{(N-n+1) \cdot (n+1)}{n \cdot (N-n)} \quad (7)$$

Die Liganden NH_3 behindern sich also gegenseitig beim Eintritt in die Koordinationssphäre nicht und fördern sich gegenseitig auch nicht. Aber NH_3 kann das H_2O offenbar nur deshalb erfolgreich konkurrenzieren, weil es stärker kovalent gebunden wird. Auch bei einem nur geringen B-Charakter wirkt sich die kleinere Elektronegativität des N gegenüber dem O aus und macht sich dann zwischen Mn(II) und Cu(II) mit steigender Intensität bemerkbar.

Das ist anders mit Cl^- , dessen Ligandelement dieselbe Elektronegativität hat wie N, welches sich aber nicht ohne deren Strukturänderung in die Hydrathülle einfügen läßt, einmal weil es voluminöser ist als eine H_2O -Molekel, und weiter, weil es nicht zur Ausbildung stabiler H-Brücken $Cl-H-O$ kommt. Hingegen verhalten sich Thioliganden S^{2-} , HS^- , RS^- anders in dieser Beziehung, denn sie sind viel bessere Protonakzepto-

ren als Cl^- , Br^- , J^- , (X^-), so daß auch die Wasserstoffbrücken $\text{S}-\text{H}-\text{O}$ viel stabiler sein müssen als $\text{X}-\text{H}-\text{O}$. Die Stabilitätskonstanten mononuklearer Komplexe MSH^+ oder MS sind leider nie gemessen worden; die kleinen Löslichkeitsprodukte weisen aber darauf hin, daß es sich um Spezies handelt*, deren Stabilität vom Mn(II) bis Cu(II) steil ansteigt (Abb. 1). Die metallischen Zentren in der Nähe des Maximums bilden aller Wahrscheinlichkeit nach viel stabilere S-Donoren-Komplexe als O-Donoren-Komplexe, während die Fluorokomplexe stabiler sind als die Chlorokomplexe, was wiederum zeigt, daß das Zweiklassensystem nach AHLRLAND-CHATT-DAVIES zu starr ist für eine Ordnung der Phänomene.

Wegen der erhöhten Ladung sollten die III-wertigen $3d^2$ -Ionen noch mehr A-Charakter zeigen als die II-wertigen. Das trifft ohne Zweifel zu bei Cr(III), Mn(III), nicht aber für Co(III), offenbar deshalb, weil dieses d^6 -Zentrum im Gegensatz zu Co(II) meistens Low-spin-Komplexe liefert. Weil diese inert sind, stößt die Bestimmung der Stabilitätskonstanten auf Schwierigkeiten. Daß beim Rhodano-Co(III)-Komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ die Thiocyanatgruppe über das N-Atom mit dem Metall verknüpft ist (dem weniger elektronegativen Ligandelement), zeigt übrigens, daß auch Co(III) überwiegend A-Charakter besitzt. Doch hängt das Verhalten von den übrigen Liganden ab, denn beim thermodynamisch stabilen Isomeren von $(\text{NC})_5\text{Co}(\text{CNS})^{3-}$ sitzt die Thiocyanatgruppe mit dem S am metallischen Zentrum.

Bei den $4d^q$ - und $5d^q$ -Zentren ($0 < q < 10$) treffen wir radikal andere Verhältnisse an als bei $3d^q$, entsprechend einem sehr ausgeprägten B-Verhalten. Bei den leicht zugänglichen Verbindungen von Mo(II, III, IV), W(II, III, IV), Re(II, III, IV), Ru(II, III, IV), Os(II, III, IV), Rh(I, III), Ir(I, III), Pd(II), Pt(II, IV) handelt es sich immer um Komplexe der schweren Halogene. Die Metallaquoionen sind schwierig zu gewinnen oder überhaupt unbekannt, und auch die Fluorokomplexe spielen eine untergeordnete Rolle. Hingegen existiert eine reiche Chemie mit Cl^- , Br^- , J^- , S-Donoren, N-Donoren, P-Donoren und C-Donoren als Liganden. Fast immer handelt es sich um inerte Assoziate, so daß Gleichgewichtsstudien mit Schwierigkeiten verbunden sind. Bei den niedrigsten Oxydationsstufen trifft man «clusters» an, welche Metall-Metall-Bindungen enthalten.

Zusammenfassend und grob vereinfachend kann man also sagen, daß bei den Übergangsmetallkationen nd^q

der B-Charakter langsam mit q und sehr stark mit n ansteigt.

12. Thermodynamische Funktionen

Es war ein Überblick über die Stabilität der in Lösung gebildeten Assoziate, welcher uns die beiden typischen Verhaltensweisen aufzeigte, die mit A- und B-Charakter bezeichnet und als elektrovalentes und kovalentes Verhalten interpretiert worden sind. Stets sind natürlich sowohl Coulomb-Kräfte (Kation-Anion, Kation-Dipol) als auch nicht-elektrostatische Energien (Kovalenz, LFSE, sterische Behinderungen, Ringspannungen bei Chelaten, usw.) für die Stabilität der Assoziate verantwortlich, und es wäre sehr wichtig, die beiden Anteile voneinander zu trennen. Auch muß die Frage abgeklärt werden, inwiefern mit Gleichgewichtskonstanten Bindungsenergien beurteilt werden können. Bei molekularen Verbindungen (organische Chemie) benutzt man hierfür nicht Daten über ΔG , sondern solche über ΔH .

Die Enthalpieänderungen bei Assoziatbildung in Lösung waren lange verhältnismäßig schwer zugänglich, da entweder die Temperaturabhängigkeit der Bildungskonstanten sehr genau zu bestimmen ist oder sehr kleine Wärmemengen exakt gemessen werden müssen. Erst die Entwicklung der Thermistoren hat einen Wandel geschaffen, und heute steht bereits ein recht großes Material von ΔH -Daten zur Verfügung²⁶. Dieses verrät eine bemerkenswerte Regel in bezug auf den Anteil der beiden Glieder, welche nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung ΔG zusammensetzen:

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (8)$$

A-Charakter-Assoziationen: ΔH klein, $T \cdot \Delta S$ positiv und dominant.
B-Charakter-Assoziationen: ΔH negativ und dominant, $T \cdot \Delta S$ kleiner, positiv oder negativ.

Tabelle 4 gibt als Beispiel die thermodynamischen Funktionen der Bildung einiger Halogenkomplexe. Die Enthalpieänderung bei der Bildung der Fluorokomplexe ist nur klein, und die Reaktion kann sogar schwach endotherm sein; daß ΔG negativ, die Assoziationskonstante also größer ist als 1, ist dem großen positiven Entropieglied zu verdanken. Bei der Komplexbildung der schweren Halogenionen mit den B-Charakter-Metallionen Ag(I) und Hg(II) sind die Verhältnisse anders; das Entropieglied $T \cdot \Delta S$ ist meistens immer noch positiv, aber numerisch kleiner als das negative ΔH . Wenn Kovalenz im Spiel ist, bilden sich die Assoziate also in

* Geochemisch sind die sulfidischen Erze von Co, Ni, Cu und Zn sicher aus wässrigen Lösungen abgeschieden worden, welche überschüssigen Schwefelwasserstoff und das Metall in Form von Thiokomplexen $\text{M}(\text{SH})_2^{(2-n)}$ in erheblicher Konzentration enthalten haben müssen. Aus einem Bohrloch ist 1964 aus einer Tiefe von 1700 m eine Sole gepumpt worden vom pH 5,5 mit 0,3% H_2S und (neben andern Metallen) einem Kupfergehalt von 10 ppm. Wenn man annimmt, daß der Komplex $\text{Cu}(\text{SH})_2$ vorlag, so muß dieser eine Stabilitätskonstante β_2 von etwa 10^{25} haben, während β_2 von mononuklearem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ höchstens 10^{15} betragen kann.

²⁴ J. BJERRUM und C. K. JÖRGENSEN, *Proceedings of the Third ICCC*, Amsterdam 1955, S. 116.

²⁵ H. IRVING und R. J. P. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1953, 3192.

²⁶ S. J. ASHCROFT und C. T. MORTIMER, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, London 1970. J. J. CHRISTENSEN und R. M. IZATT, *Handbook of Metal Ligand Heats*, Marcel Dekker Inc., New York 1970.

Tabelle 4. Halogenokomplexe, 25 °C, kcal, Mol⁻¹

Reaktion	μ	log <i>K</i>	ΔG	ΔH	$T \cdot \Delta S$	Zitat
Be ²⁺ + F ⁻ → BeF ⁺	1,0	4,94	- 6,7	- 0,4	+ 6,3	28
Al ³⁺ + F ⁻ → AlF ²⁺	0,5	6,18	- 8,4	+ 1,1	+ 9,5	29
Fe ³⁺ + F ⁻ → FeF ²⁺	0,5	5,22	- 7,1	+ 2,3	+ 9,4	30
Ag ⁺ + Cl ⁻ → AgCl	0	3,3	- 4,5	- 2,7	+ 1,8	31
Hg ²⁺ + Cl ⁻ → HgCl ⁺	0,5	6,76	- 9,2	- 5,5	+ 3,7	32
Hg ²⁺ + Br ⁻ → HgBr ⁺	0,5	9,05	- 12,3	- 10,2	+ 2,1	32
Hg ²⁺ + J ⁻ → HgJ ⁺	0,5	12,9	- 17,5	- 18,0	- 0,5	32

Tabelle 5. Chalkogenokomplexe, kcal, Mol⁻¹

Reaktion	<i>t</i> , °C	μ	log <i>K</i>	ΔG	ΔH	$T \cdot \Delta S$	Zitat
Cd ²⁺ + AcO ⁻ → CdOAc ⁺	25°	2	1,25	- 1,7	+ 1,5	+ 3,2	33
Y ³⁺ + AcO ⁻ → YOAc ²⁺	25°	2	1,54	- 2,1	+ 3,3	+ 5,4	34
La ³⁺ + AcO ⁻ → LaOAc ²⁺	25°	2	1,54	- 2,1	+ 2,2	+ 4,3	34
UO ₂ ²⁺ + SO ₄ ²⁻ → UO ₂ SO ₄	25°	1	1,77	- 2,4	+ 4,3	+ 6,7	35
La ³⁺ + SO ₄ ²⁻ → LaSO ₄ ⁺	25°	1	1,40	- 1,9	+ 2,5	+ 4,4	35
Ce ³⁺ + SO ₄ ²⁻ → CeSO ₄ ⁺	25°	1	1,25	- 1,7	+ 3,6	+ 5,3	35
Th ⁴⁺ + SO ₄ ²⁻ → ThSO ₄ ²⁺	25°	2	3,32	- 4,5	+ 5,0	+ 9,5	35
H ⁺ + OH ⁻ → HOH	20°	0,1	15,7	- 21,1	- 13,4	+ 7,7	
H ⁺ + SR ⁻ → HSR	20°	0,1	9,4	- 12,8	- 6,5	+ 6,3	27
CH ₃ Hg ⁺ + OH ⁻ → CH ₃ HgOH	20°	0,1	9,4	- 12,6	- 8,5	+ 4,1	27
CH ₃ Hg ⁺ + SR ⁻ → CH ₃ HgSR	20°	0,1	16,1	- 21,6	- 19,8	+ 1,8	27

einem deutlich exothermen Prozeß im Gegensatz zu den vornehmlich elektrostatisch zusammengehaltenen Assoziationen.

Die Tabelle 5 bringt einige Beispiele besonders stark endothermer Adduktbildungen mit Acetat und Sulfat. Leider gibt es keine guten Werte der thermodynamischen Funktionen vom Komplexbildungen mit entsprechenden S-Donoren (wegen der großen Tendenz zur Bildung von Polynuklearen). Am Schluß der Tabelle 5 ist deshalb einzig die Komplexbildung von OH⁻ und Thioglykolat (RS[⊖] = HO-CH₂-CH₂-S[⊖]) mit dem Proton einerseits und Methylquecksilber andererseits aufgeführt. Diese beiden Kationen lagern im wesentlichen nur einen einzigen Liganden an, das eine hat aber vorwiegend A- und das andere extremen B-Charakter, so daß man H⁺ als die stöchiometrisch einfachste harte und CH₃Hg⁺ als die einfachste weiche Säure bezeichnen kann²⁷. Wiederum kommt das in den thermodynamischen Funktionen zum Ausdruck, einmal in der Selektivität, daß das Proton OH⁻ vor RS⁻ bevorzugt, während es beim Methylquecksilber-Kation umgekehrt ist, dann aber auch darin, wie sich die freie Enthalpie zusammensetzt: Beim Kation mit mehr A-Charakter ist zwar das Glied $T \cdot \Delta S$ nicht dominant, aber es hat einen viel größeren prozentualen Anteil an ΔG als bei der Bildung des B-Charakter-Komplexes.

Der Regel, daß bei B-Charakter-Assoziationen ΔH die für die Stabilität der Komplexe maßgebende Größe ist, entsprechen auch die Zahlen der Tabelle 6. Die ungeladenen Liganden NH₃, Phosphin und Thioäther mit ihren gegenüber H₂O kleinen Dipolmomenten können in wässriger Lösung offenbar nur gebunden werden, wenn Kovalenz im Spiel ist. Die Zahlen der Tabelle 6 zeigen, daß $-\Delta H$ nicht nur das dominante Glied auf der rechten Seite der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ist, sondern daß diesmal die Entropieänderung bei der Adduktbildung negativ ist. Positive ΔS finden wir also nur bei anionischen Liganden, und zwar auch bei B-Charakter-Assoziationen (unterer Teil Tabelle 4), was darauf hinweist, daß sie mit der Kompensation von Ladungen zusammenhängen.

13. Ionenassoziation in strukturlosen Dielektrika

Die mit den Zahlen der obigen Tabellen aufgezeigte Regel, daß eine Adduktbildung offenbar nur dann exotherm ist, wenn sich kovalente Bindungen bilden, könnte vermuten lassen, daß ΔH ein geeignetes Maß sei für die ins Spiel kommenden nichtelektrostatischen Energien. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daß die Enthalpieänderung keineswegs unabhängig sein kann vom elektrostatischen Anteil der die Assoziation bedingenden Kräfte.

Tabelle 6. Komplexe ungeladener Liganden, kcal, Mol⁻¹

Reaktion	<i>t</i> , °C	μ	$\log \beta_2$	ΔG	ΔH	$T \cdot \Delta S$	Zitat
Ni ²⁺ + 2NH ₃ → Ni(NH ₃) ₂ ²⁺	25°	2	5,15	- 7,0	- 7,6	- 0,6	10
Cu ²⁺ + 2NH ₃ → Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	25°	2	7,82	- 10,6	- 11,0	- 0,4	10
Hg ²⁺ + 2NH ₃ → Hg(NH ₃) ₂ ²⁺	25°	2	17,4	- 23,6	- 24,7	- 1,1	10
Ag ⁺ + 2NH ₃ → Ag(NH ₃) ₂ ⁺	25°	0	7,28	- 9,9	- 13,4	- 3,5	36
Hg ²⁺ + 2PR ₃ → Hg(PR ₃) ₂ ²⁺	20°	1	37,1	- 50,4	- 52,8	- 2,4	23
Ag ⁺ + 2PR ₃ → Ag(PR ₃) ₂ ⁺	20°	1	20,75	- 28,2	- 35,8	- 7,6	23
Hg ²⁺ + 2SR ₂ → Hg(SR ₂) ₂ ²⁺	20°	1	10,04	- 13,5	- 15,3	- 1,8	22
Ag ⁺ + 2SR ₂ → Ag(SR ₂) ₂ ⁺	20°	1	6,04	- 8,2	- 14,8	- 6,6	22

Betrachten wir vorerst eine Gasphasenreaktion: Wenn zwei harte Kugeln mit den Ladungen $+e \cdot \nu$ und $-e \cdot \lambda$ sich einander aus dem Unendlichen bis auf den Abstand a nähern, so ist pro Mol ($N =$ Loschmidtsche Zahl) die elektrostatische Arbeit A_{el} zu gewinnen (positiv genommen bei Attraktion und negativ bei Repulsion):

$$A_{el} = N \cdot e^2 \cdot \nu \cdot \lambda / a, \quad (9)$$

und die thermodynamischen Funktionen sind durch folgende Gleichungen gegeben:

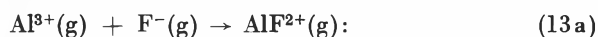
$$\Delta G = -T \cdot (\Delta S_t + \Delta S_v + \Delta S_r) - A_{el}, \quad (10)$$

$$\Delta S = \Delta S_t + \Delta S_v + \Delta S_r, \quad (11)$$

$$\Delta H = -A_{el}. \quad (12)$$

ΔS_t bedeutet die Änderung der Summe der Translationsentropien, und da bei der Adduktbildung aus zwei frei beweglichen Teilchen ein einziges entsteht, haben wir für ΔS_t den negativen Wert der Translationsentropie einer einzigen Partikel einzusetzen, also etwa -35 Clausius (Sackur-Tetrode-Gleichung). Neben ΔS_t fällt die Vibrations- und Rotationsentropie der entstehenden Molekel numerisch nicht ins Gewicht. Außerdem handelt es sich bei A_{el} um einen sehr großen Betrag (bei $\nu = \lambda = 1$ und $a = 2 \text{ \AA}$ beträgt $A_{el} \approx 200 \text{ kcal/Mol}$), so daß der Unterschied zwischen ΔG und ΔH prozentual nur klein ist, und zwar ist ΔH etwas negativer als ΔG . Eine rein elektrostatisch bedingte Gasphasenassoziation ist also nicht nur stark exergonisch, sondern auch stark exotherm.

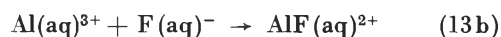
Als Beispiel sei die Adduktbildung der gasförmigen Ionen Al³⁺ und F⁻ betrachtet:



$$\Delta G \approx -550; \Delta H \approx -560; T \cdot \Delta S \approx -10 \text{ kcal/Mol.}$$

Die angeführten Zahlen für die thermodynamischen Funktionen erhält man mit $\nu = 3$, $\lambda = 1$ und $a = 1,8 \text{ \AA}$ (Summe der Ionenradien) in Gleichung (9) sowie $\Delta S_t = -35 \text{ cal/Mol} - \text{Grad}$ und Vernachlässigung von ΔS_v sowie ΔS_r in (10).

Natürlich ist es nicht verwunderlich, daß die Enthalpien ΔG und ΔH bei der Assoziation der Aquoionen in wässriger Lösung numerisch sehr viel kleiner sind, weil ja wegen der dielektrischen Wirkung des Lösungsmittels die elektrische Arbeit A_{el} nur noch 1 bis 2 Prozente des Wertes in der Gasphase ausmacht. Unerwartet ist aber zunächst, daß ΔG und ΔH verschiedene Vorzeichen haben können (s. Tabelle 5). Vergleiche die experimentellen Daten für die Lösungsassoziation (13b) der Tabelle 4 mit denjenigen der Gasphasenreaktion (13a):



Die diesmal positive Entropieänderung deutet offenbar an, daß im Verlaufe der Reaktion mehr frei bewegliche Partikeln entstehen als deren verschwinden. In der Tat ist ja der Lösungsprozeß in Wirklichkeit keine Adduktbildung, sondern eine Substitution. Wir ersetzen eine H₂O-Molekel durch ein Fluorion, von dem wir annehmen dürfen, daß es sich ohne irgendwelche sterische Behinderung in den Rest der verbleibenden Aquohülle einfügt. Daß aber die Zahl der frei beweglichen Teilchen tatsächlich nicht nur gleich bleibt, sondern zunimmt, muß von der teilweisen Kompensation der elektrischen Felder herrühren, welche natürlich nicht nur die 6 H₂O der ersten Koordinationshülle binden, sondern auch weiter entfernte Wassermolekeln ausrichten und immobilisieren. Die Schwächung dieser Felder muß zur Folge haben, daß die Wassermolekeln

²⁷ G. SCHWARZENBACH und M. SCHELLENBERG, *Helv. Chim. Acta* 48 (1964) 28.

²⁸ R. E. MESSMER und C. F. BAES, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 618.

²⁹ C. BROSSET, Diss. Stockholm, 1942.

³⁰ R. E. CONNICK, W. M. LATINER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1827.

³¹ J. H. JONTE und D. S. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2052.

³² L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 3 (1949) 359. R. M. IZATT *et al.*, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1243, 3 (1964) 130.

³³ S. AHRLAND, in Vol. V of *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, 1968.

³⁴ A. SONESSON, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 165 und 1937, 14 (1960) 1495. I. GRENTHE, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 283.

³⁵ R. M. IZATT *et al.*, *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 47. S. AHRLAND, *Acta Chem. Scand.* 5 (1951) 1151.

³⁶ K. S. PITZER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 1213.

der Umgebung an Bewegungsfreiheit gewinnen, entsprechend einer Zunahme der Unordnung und Erhöhung der Entropie. Daß positive Reaktionsentropien tatsächlich nur dann vorkommen, wenn die Adduktbildung zu einer Ladungskompensation führt, also bei anionischen Liganden, und zwar auch bei B-Charakter-Assoziationen, geht aus den Zahlen der Tabellen (4) bis (6) klar hervor.

Man kann dasselbe auch anders ausdrücken, womit sich auch die Möglichkeit ergibt, die Verhältnisse mathematisch zu formulieren. Die Bewegungsfreiheit der Lösungsmittelmolekeln steckt irgendwie in der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Mediums und deren Temperaturabhängigkeit, denn dessen Polarisierbarkeit ist ja fast ausschließlich auf Richtungspolarisation zurückzuführen. Weil steigende Temperatur die Ausrichtung der Dipolmolekeln im elektrostatischen Feld schwieriger macht, hat ϵ einen negativen Temperaturkoeffizienten, der numerisch sehr groß ist:

$$\text{bei } 25^\circ\text{C: } \epsilon = 78,54; \quad \delta\epsilon/\delta T = -0,361.$$

Diese Tatsache macht es sofort verständlich, daß Ionenassoziationen in Wasser endotherme Prozesse sein können, denn wenn steigende Temperatur die dielektrische Abschirmung der Ionen abschwächt, also deren Anziehung verstärkt, sollte die Assoziationkonstante anwachsen, womit $\delta(\ln K)/\delta T$ und damit ΔH positiv wird.

Für die Formulierung der thermodynamischen Funktionen wird wieder von der elektrischen Arbeit ausgegangen:

$$A_{el} = N \cdot \frac{e^2 \cdot \nu \cdot \lambda}{a \cdot \epsilon} \quad (14)$$

Diese Größe ist nun nicht nur sehr viel kleiner als in der Gasphase, sie ist auch, im Gegensatz zu jener, temperaturabhängig:

$$\delta A_{el}/\delta T = -N \cdot \frac{e^2 \cdot \nu \cdot \lambda}{a \cdot \epsilon^2} \cdot \frac{\delta \epsilon}{\delta T} = -A_{el} \cdot \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \quad (15)$$

Diese Temperaturabhängigkeit liefert ein neuartiges Glied im Ausdruck für $\Delta S = -\delta \Delta G/\delta T$. Schließlich kann man ΔH als Summe von ΔG und $T \cdot \Delta S$ finden:

$$\Delta G = -T(\Delta S_i + \Delta S_v + \Delta S_r) - A_{el} \quad (16)$$

$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_v + \Delta S_r - A_{el} \cdot \left\{ (1/\epsilon) \cdot \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right\} \quad (17)$$

$$\Delta H = -A_{el} \left\{ 1 + T/\epsilon \cdot \left(\frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right) \right\} \quad (18)$$

Für die numerische Auswertung stoßen wir auf die Schwierigkeit, einen Zahlenwert für die Translationsentropie gelöster Ionen anzugeben, welche das wichtigste Glied innerhalb der Klammer der Gleichung für

ΔG ist. Oft wird an deren Stelle eine Mischentropie eingesetzt, was zu $\Delta S_i = 8$ Clausius führt, während andere Autoren die für Gasmolekeln abgeleitete Sackur-Tetrode-Gleichung verwenden, wobei man für ΔS_i etwa 30 Clausius erhält. Aber trotz dieser Unsicherheit erkennt man, daß die Gleichungen (16) und (18) zwar, wie erwartet, ein schwach positives ΔH liefern, aber einen viel zu kleinen Wert ergeben für $-\Delta G$. Für die Lösungsassoziation (13b) lauten die Zahlen folgendermaßen:

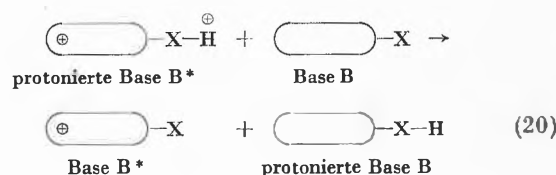
$$\text{Gleichungen (16) + (18): } \Delta G \approx 0; \\ \Delta H = +2,5 \text{ kcal/Mol,}$$

$$\text{Experimentell (Tabelle 4): } \Delta G = -8,4; \\ \Delta H = +1,1 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Arbeit A_{el} muß in Wirklichkeit stets wesentlich größer sein als der mit (14) berechnete Wert, und die Unstimmigkeit ist so groß, daß sie nicht durch die Unsicherheit des Atomabstandes a verursacht sein kann. Der Fehler liegt vielmehr in der Verwendung eines zu großen Wertes für die Dielektrizitätskonstante. Zwischen Ionen, die sich sehr nahe kommen, werden die elektrischen Felder nämlich enorm groß, so daß es zu dielektrischen Sättigungserscheinungen kommt. Man kann dem formal dadurch Rechnung tragen, daß man in (14) eine effektive DK ϵ_e einsetzt, die kleiner ist als die übliche DK ϵ . Diese effektive DK muß eine kleinere Temperaturabhängigkeit zeigen als ϵ . Das ist nicht nur eine vernünftige Annahme, weil ja das Wasser zwischen den Ionenladungen weitgehend immobilisiert ist, sondern sie wird auch benötigt, damit Gleichung (18) mit dem in Ordnung gebrachten A_{el} nicht einen viel zu positiven Wert liefert für ΔH . So kann man für die Bildung von $\text{AlF}_{\text{aq}}^{2+}$ zur Übereinstimmung mit der Erfahrung kommen, wenn für $\epsilon_e = 30$ und für $\delta\epsilon_e/\delta T = -0,11$ verwendet werden. Allgemein gilt also:

$$\epsilon_e < \epsilon; \quad -(\delta\epsilon_e/\delta T) < -(\delta\epsilon/\delta T); \\ -\left(\frac{\delta(\ln \epsilon_e)}{\delta(\ln T)} \right) < -\left(\frac{\delta(\ln \epsilon)}{\delta(\ln T)} \right) \quad (19)$$

Man kann die Gültigkeit der Ungleichungen (19) experimentell belegen mit den thermodynamischen Funktionen von Protonübertragungen zwischen zwei Basen B^* und B , die sich lediglich durch eine auf der Molekel sitzende Ladung voneinander unterscheiden³⁷.



Beim Vorgang (20) ist keine Translationsentropie zu berücksichtigen, und wenn die beiden Molekeln B , B^* identische basische Gruppen X tragen (mit derselben Mikrobazizität), ist die Coulombsche Wechselwirkung zwischen der Protonenladung und der gegenüber B zusätzlichen Ladung auf B^* deren

einzigste Triebkraft. Man kann auch angeben, von welchem Abstand von der Ladung auf B* das Proton im Verlaufe von (20) entfernt wird, so daß ΔG dieses Protonentransfers einen experimentellen Wert für ϵ_e und ΔH einen solchen für $(\delta \ln \epsilon_e / \delta \ln T)$ liefert. Die elektrostatische Beeinflussung des Protons durch die Ladung auf B* kann in verschiedener Art und Weise variiert werden, (i) indem man den Abstand von der basischen Gruppe verändert, (ii) indem man den organischen Träger der sich beeinflussenden Ladungen voluminöser macht oder (iii) indem man sowohl auf B als auch auf B* weitere Ladungen setzt. Dabei zeigt sich, daß mit zunehmender elektrostatischer Beeinflussung des Protons sowohl ϵ_e als auch $-\delta \epsilon_e / \delta T$ und $-\delta(\ln \epsilon_e) / \delta(\ln T)$ kleiner werden, wie es in (19) angegeben ist³⁸. Nicht nur wird dabei ΔG von (20) negativer, die Reaktion wird auch exothermer.

Nun können wir die Gleichungen für die thermodynamischen Funktionen beliebiger Assoziationsprozesse formulieren. Dabei ist natürlich auch die Kovalenz zu berücksichtigen sowie Ligandfeldstabilisierungen und sterische Effekte, wie z. B. Spannungen in Chelatringen. Allen diesen ist gemeinsam, daß sie erst ins Spiel kommen, nachdem sich die Reaktanden sehr nah gekommen sind. Wir wollen sie zusammen als nicht-elektrostatische Energie E_n berücksichtigen, die im Gegensatz zur elektrostatischen Größe A_{el} kaum von Temperaturänderungen beeinflusst wird, so daß es berechtigt ist, den Differentialquotienten $\delta E_n / \delta T = 0$ zu setzen. Zu den Entropiegliedern in (16) und (17) kommt weiter noch die Änderung der Konformationsentropie ΔS_c , welche der Verminderung an Beweglichkeit Rechnung zu tragen hat, die organische Liganden, insbesondere Chelatliganden, bei der Koordination erleiden. Das führt zu folgenden Ausdrücken:

$$\Delta G = -T(\Delta S_t + \Delta S_c + \Delta S_r + \Delta S_v) - A_{el} - E_n, \quad (21)$$

$$\Delta S = (\Delta S_t + \Delta S_c + \Delta S_r + \Delta S_v) - A_{el}(1/\epsilon_e) \cdot (\delta \epsilon_e / \delta T), \quad (22)$$

$$\Delta H = -A_{el} \cdot \left\{ 1 + \frac{\delta(\ln \epsilon_e)}{\delta(\ln T)} \right\} - E_n. \quad (23)$$

A_{el} : elektrostatische Arbeit, temperaturabhängig } positiv bei
Attraktion und
 E_n : nicht-elektrostatische Energien, $\delta E_n / \delta T = 0$ } negativ bei
Repulsion
 ϵ_e : effektive Dielektrizitätskonstante, zu definieren mit:

$$A_{el} = N \cdot \sum \frac{e^2 \cdot z_+ \cdot z_-}{a_i \epsilon_{ei}} = (1/\epsilon_e) \cdot \text{const}, \quad (24)$$

$$\delta A_{el} / \delta T = -A_{el} \left(\frac{1}{\epsilon_e} \right) \cdot \frac{\delta \epsilon_e}{\delta T}. \quad (25)$$

N : Loschmidtsche Zahl.

$e \cdot z_+$; $e \cdot z_-$: Ladungen individueller Atome der assoziierenden Ionen und Dipolmolekeln.

a_i : Abstand dieser Atome im Addukt.

ϵ_{ei} : individuelle, lokale Dielektrizitätskonstanten; sowohl $\delta \epsilon_e / \delta T$ als auch $\delta(\ln \epsilon_e) / \delta(\ln T)$ sind negativ und werden mit abnehmendem ϵ_e numerisch kleiner.

$\Delta S_t, \Delta S_c, \Delta S_r, \Delta S_v$: Änderungen der Translations-, Konformations-, Rotations- und Vibrationsentropien im Verlauf der Assoziation.

14. Schluß

Die Gleichungen (21) bis (23), mit ihren zahlreichen schwer abzuschätzenden Parametern, lassen die Schwierigkeiten erkennen, die thermodynamischen Funktionen der Assoziatbildung in Lösung zu interpretieren oder vorherzusagen. Der Vorgang wird allgemein veranlaßt durch weitreichende elektrostatische Kräfte zwischen den Reaktanden und das Addukt dann in vielen Fällen zusätzlich stabilisiert wegen Kovalenz sowie Ligandfeldstabilisierung und eventuell geschwächt durch sterische Behinderung und Chelatringsspannungen. Aber weder A_{el} noch E_n lassen sich aus ΔG oder ΔH entnehmen. Die Gleichung (23) für die Reaktionsenthalpie enthält zwar die Entropieglieder $\Delta S_t, \Delta S_c, \Delta S_r, \Delta S_v$ nicht mehr, aber dafür die Parameter, welche die dielektrische Abschirmung der Ladungen und deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigen, die nicht minder schwierig abzuschätzen sind. Trotzdem läßt sich mit Hilfe von (21), (22) und (23) ein Überblick über die Verhältnisse gewinnen.

1. Bei elektrovalentem Verhalten (A-Charakter-Assoziation) kann E_n angenähert null gesetzt werden. Ein positives A_{el} ist dann für die Adduktbildung verantwortlich und macht ΔG nach (21) negativ, läßt aber zugleich ΔH nach (23) klein werden, entweder schwach positiv oder negativ, je nachdem $\delta(\ln \epsilon_e) / \delta(\ln T)$ etwas kleiner oder größer ist als -1 . In Gl. (22) macht das große letzte Glied die Entropieänderung stark positiv ($\delta \epsilon_e / \delta T$ ist negativ), so daß von den beiden Summanden der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung für ΔG (8) das Glied $T \cdot \Delta S$ dominant wird (oberer Teil Tabelle 4). Die Reaktion kann sogar deutlich endotherm werden bei kleiner Elektrostriktion, also bei großen anionischen Liganden, die nicht so nah an das metallische Zentralion heranrücken oder eventuell nur Ionenpaare bilden, ohne das H_2O der ersten Koordinationssphäre zu ersetzen (oberer Teil Tabelle 5).

Aber mit zunehmender Elektrostriktion wird auch eine rein elektrostatisch bedingte Adduktbildung mehr und mehr exotherm, weil das negative $\delta(\ln \epsilon_e) / \delta(\ln T)$ numerisch nun viel kleiner wird als 1. Beispiele sind die d^0 -Kationen-Komplexe mit hochgeladenen Anionen wie dem Anion Y^{4-} der EDTA (Tabelle 7), bei deren Bildung, trotz der Exothermie der Reaktion, Kovalenz keine wesentliche Rolle spielen dürfte. Immerhin ist dabei das positive $T \cdot \Delta S$ meistens immer noch größer als $-\Delta H$. Wie die Daten im unteren Teil der Tabelle 7 dartun, gibt es aber auch A-Charakter-Assoziationen, bei denen $-\Delta H$ dominant und $T \cdot \Delta S$ sogar negativ ist. Es handelt sich um die Assoziation zweier Anionen. Die großen III-wertigen Lanthanidkationen, alles d^0 -Zentren, bilden Aquoionen mit 9 H_2O , und deren EDTA-

³⁷ Th. LANDIS und G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 23 (1969) 146.

³⁸ G. SCHWARZENBACH, *Pure & Appl. Chem.* 24 (1969) 307.

Tabelle 7. Stark exotherme A-Charakter-Assoziationen, 20°C, $\mu = 0,1$

Reaktion	log K	ΔG	ΔH	$T \cdot \Delta S$	Zitat
$\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{CaY}^{2-}$	10,7	-14,4	-6,6	+7,8	39
$\text{Ba}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{BaY}^{2-}$	7,8	-10,4	-4,9	+5,5	39
$\text{GdY}^- + \text{ida}^{2-} \rightarrow \text{GdY}(\text{ida})^{3-}$	4,3	-5,8	-6,6	-0,8	40
$\text{GdY}^- + \text{nta}^{3-} \rightarrow \text{GdY}(\text{nta})^{4-}$	4,8	-6,5	-7,9	-1,4	40

Komplexe, bei denen Y^{4-} 6 Koordinationsstellen besetzt, vermögen deshalb nochmals mit Aminocarboxylaten zu reagieren, z. B. mit $\text{HN}(-\text{CH}_2-\text{COO})_2^- = \text{«ida»}$ und $\text{N}(-\text{CH}_2-\text{COO})_3^- = \text{«nta»}$. Sicher sind auch diese Prozesse elektrostatisch bedingt, aber die anionischen Reaktanden stoßen sich zunächst ab (negatives A_{el}), bis sie sich so nahe gekommen sind, daß der neue anionische Ligand das Feld des positiven Zentralions zu spüren beginnt. Jetzt wird A_{el} positiv (die treibende Kraft der Assoziation). Die zwischen den Reaktanden noch verbliebenen Wassermolekeln und diejenigen der nächsten Umgebung unterliegen nun aber einer enorm starken Elektrostriktion, entsprechend einem praktisch nicht mehr weiter polarisierbaren Medium (dielektrische Sättigung), so daß das negative $\delta(\ln \epsilon_r)/\delta(\ln T)$ sehr klein und ΔH negativ und etwa so groß wird wie A_{el} .

2. Bei rein kovalentem Verhalten (extreme B-Charakter-Assoziation) muß man $A_{el} = 0$ setzen können, und nur in diesem Fall hat ΔH eine einfache Bedeutung und ist identisch mit $-E_n$ (Gl. 23). Angenähert sollte das der Fall sein bei ungeladenen Liganden, so daß uns die ΔH -Werte der Tabelle 6 Aufschluß geben über die Energien der kovalenten Bindungen Metallion- NH_3 , Metallion- PR_3 und Metallion- SR_2 gegenüber den entsprechenden Bindungen Metallion- OH_2 . Ohne Zweifel handelt es sich bei den Kationen der edlen Metalle Ag und Hg um kovalente Bindungen großer Stabilität, insbesondere bei der Bindung von P.

Bei den nd^9 -Zentren ist in E_n auch die Ligandfeldstabilisierung enthalten. Die ligandfeldtheoretische Deutung der Irving-Williams-Serie (Abschnitt 11) ist also nur bei Assoziationen gerechtfertigt, bei denen das H_2O der Aquoionen durch andere ungeladene Liganden ersetzt wird, und als solche kommen nur NH_3 und Amine in Frage, da Phosphine und Thioäther sich in Wasser nicht an die $3d^9$ -Zentren koordinieren. Dabei bleibt aber unverständlich, daß die Irving-Williams-Regel so allgemein gültig ist, auch für anionische Liganden. Diese Tatsache kann nur bedeuten, daß sowohl E_n als auch A_{el} sich gemäß der Reihe $\text{Mn(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ verändern.

3. Schließlich erlauben die Gleichungen (21) bis (23) auch die durch Chelatbildung zu erreichende Stabilisierung der Komplexe zu verstehen. Ein bidentater Ligand Z, dessen zwei Ligandatome identisch sein sollen mit dem Donoratom eines zu vergleichenden unidentaten Liganden A, bildet ganz allgemein einen Kom-

plex MZ, der viel stabiler ist als MA_2 ($K_{\text{MZ}} > \beta_{\text{MA}_2}$), und für diese Stabilisierung ist der Chelateffekt (Chel) ein zweckmäßiges Maß⁴¹:

$$\text{Chel} = \log K_{\text{MZ}} - \log \beta_{\text{MA}_2}. \quad (26)$$

Die Interpretation ist bei ungeladenen Liganden (z. B. Diamine im Vergleich zu NH_3 oder Monoaminen) am einfachsten, weil dann die elektrostatische Arbeit null gesetzt werden darf:

$$(A_{el})_{\text{MZ}} = (A_{el})_{\text{MA}_2} \approx 0. \quad (27)$$

Da ferner die Nukleophilie der Donoratome von Z und A identisch sein soll, ist E_n bei der Bildung von MZ nicht anders als bei der Bildung von MA_2 , wenn der Chelating von MZ spannungsfrei ist:

$$(E_n)_{\text{MZ}} = (E_n)_{\text{MA}_2}. \quad (28)$$

Die Anwendung von (21) auf die Bildung von MZ und MA_2 liefert unter diesen Annahmen Ausdrücke mit folgender Differenz:

$$\begin{aligned} & \{(\Delta G)_{\text{MZ}} - (\Delta G)_{\text{MA}_2}\}^* : \\ 2,3 \cdot \text{R} \cdot \text{Chel} &= [(\Delta S_i)_{\text{MZ}} - (\Delta S_i)_{\text{MA}_2}] \\ &+ \{[(\Delta S_c)_{\text{MZ}} - (\Delta S_c)_{\text{MA}_2}] + [(\Delta S_r)_{\text{MZ}} - (\Delta S_r)_{\text{MA}_2}]\}. \quad (29) \end{aligned}$$

Der Chelateffekt ist also ein Entropieeffekt. Daß das im wesentlichen so ist, wird durch ein großes Tatsachenmaterial mit ungeladenen multidentaten Liganden überzeugend dargetan^{10,26}. Da $(\Delta S_i)_{\text{MZ}} = (S_i)_{\text{MZ}} - [S_i]_{\text{M}} - [S_i]_{\text{Z}}$ und $(\Delta S_i)_{\text{MA}_2} = (S_i)_{\text{MA}_2} - (S_i)_{\text{M}} - 2(S_i)_{\text{A}}$, ist die Differenz in der ersten eckigen Klammer rechts positiv und hat die Bedeutung der Translationsentropie S_i einer Lösungspartikel.

$$[(\Delta S_i)_{\text{MZ}} - (\Delta S_i)_{\text{MA}_2}] \approx S_i. \quad (30)$$

Demgegenüber sind beide Differenzen innerhalb der geschweiften Klammern von (29) negativ, da der Chelatligand Z bei der Koordination mehr Konformations-

* Das Glied mit den Vibrationsentropien ΔS_v wurde als unbedeutend weggelassen.