

Die Kinetik typischer Hydrolysereaktionen von mehrwertigen Kationen*

Von HARTMUT WENDT

Institut für Chemische Technologie der TH Darmstadt, D-61 Darmstadt, Hochschulstraße

Summary

This review summarizes kinetic investigations concerning the homogeneous hydrolysis reactions of multivalent metal cations in aqueous solution. – Three main types of reactions are discussed:

- Protolysis of aquated cations to form mononuclear metal-hydroxo-complexes.
- The formation and fission of binuclear μ -hydroxo-bridged or μ -oxo-bridged metal hydroxo complexes.
- The formation and acid degradation reactions of higher polynuclear metal hydroxo complexes.

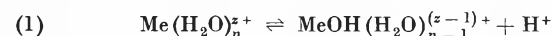
Whereas the protolysis reaction of aquo-metal cations is a simple and fundamental (acid-dissociation) reaction the formation of the binuclear complexes resembles in most cases closely the metal-anion-complex formation. The formation and degradation of the higher metal hydroxo complexes, however, mostly proceeds in two or more parallel reaction paths. – Both the successive addition of mononuclear metal-hydroxo-species to metal hydroxo complexes of lower molecular weight as well as the initial formation of discrete sub-complexes which finally combine to the stable complex are observed for the formation reaction.

1 Hydrolysegleichgewichte und lösliche Produkte der Hydrolyse von mehrwertigen Metallkationen

1a Hydrolysegleichgewichte

Seit den Untersuchungen der Sillénschen Schule sind die zum Teil sehr komplizierten Hydrolysereaktionen und -gleichgewichte mehrwertiger Metallionen in Lösungen grundsätzlich aufgeklärt¹. Zunächst BJERRUM, später SILLÉN und Mitarbeiter sowie eine Reihe anderer Autoren (z. B.²⁻⁴) konnten zeigen, daß in vielen Fällen bei der Erhöhung des pH-Wertes in wäßrigen Lösungen von Metallnitraten und -perchloraten zunächst weder Hydroxide, Oxidhydrate oder Oxide noch Hydroxidnitate oder -perchlorate der entsprechenden Metalle ausgefällt werden, weil bei pH-Erhöhung im Verlauf der Hydrolyse der Metallionen eine Vielzahl von verschiedenen Typen löslicher Metallhydroxo-Komplexe gebildet werden.

Alle Metallionen hydrolysieren stufenweise¹ und bilden durch Protonendissoziation eines Teils ihrer Hydratwassermoleküle in der ersten Stufe Metallion-mono-hydroxo-Komplexe [Gl. (1)]

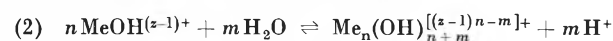


darüber hinaus jedoch häufig eine kontinuierliche Reihe mononuklearer Hydroxokomplexe (siehe Abb. 1, oberste Reihe).

* Eingegangen am 9. Mai 1973.

Bei den meisten höherwertigen Metallionen ist sowohl die erste als auch die zweite Hydrolysestufe nachweisbar, und die Gleichgewichtskonstanten für die Entstehung des Mono-hydroxo- bzw. Dihydroxo-Komplexes sind bekannt¹. Die Kationen vieler Metalle können über das Äquivalenzverhältnis ($m_{\text{OH}^-} = z^+$) hinaus Hydroxylionen binden und bilden bei genügend hohem pH monomere Anionen (Abb. 1, oberste Reihe rechts). [Daß einige Übergangsmetallionen höherer Wertigkeit in wäßrigen Lösungen sehr stabile Oxokomplexe, z. B. VO_2^+ , VO^{2+} , UO_2^{2+} usw., bilden, interessiert in diesem Zusammenhang nur am Rande; wichtig ist hier vor allem, daß derartige Oxo-Kation-Komplexe sich ähnlich wie normale Kationen verhalten: sie werden solvatisiert und können ihrerseits entsprechend Gl. (1) hydrolysieren.]

Sehr viele höherwertige Metallionen aggregieren im Verlaufe der Hydrolyse – insbesondere wenn sie in höheren Konzentrationen in den Lösungen enthalten sind – zu Komplexen, in denen zwei oder mehrere Metallionen miteinander durch Hydroxylgruppen (μ -Hydroxy-Bindung) oder durch Sauerstoff- (O^{2-})-Ionen (μ -Oxo-Bindungen) verbunden sind [Gl. (2)].



Die so entstehenden kationischen polynuklearen Metallhydroxo-(oder -oxo)-Komplexe weisen meistens mit zunehmendem Aggregationsgrad bei positiver Gesamtladung ein steigendes $\text{OH}^-/\text{Metall}$ -Verhältnis auf. Sie können daher formal als Bindeglied zwischen den monomeren Metallhydroxo-Komplexen und dem Metallhydroxid bzw. Oxidhydrat, $[\text{Me}(\text{OH})_z]_\infty$, das das endgültige Hydrolyseprodukt darstellt, betrachtet werden.

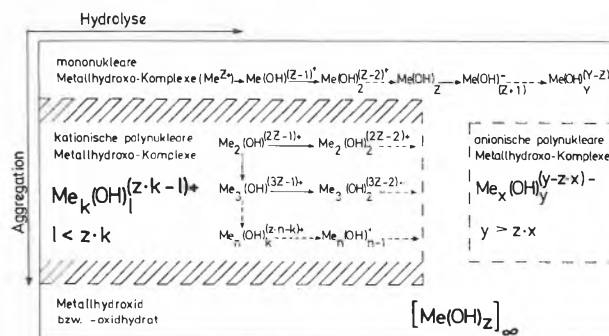


Abb. 1

Es sei darauf hingewiesen, daß polynukleare Metallhydroxo-Komplexe häufig thermodynamisch instabil sind und bei endgültiger Einstellung des Gleichgewichtes in Metallhydroxid und Metallaquo-Ion zerfallen würden⁵.

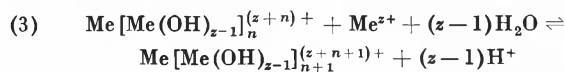
1b Bindungsverhältnisse und Strukturen der polynuklearen Metallhydroxo-Komplexe (Poly-MeOH-Komplexe)

Die Bedingungen, die von seiten des Metallions erfüllt sein müssen, damit die Bildung von Poly-MeOH-Komplexen begünstigt ist, sind zunächst von MATTOCK⁶ und später vor allem von JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA untersucht worden⁷.

Danach bilden vor allem Metallionen, die freie *d*- bzw. *f*-Orbitalen für π -Bindungen zur Verfügung stellen können, bi- und höhernukleare Metallhydroxo-(oder-oxo)-Komplexe. In den Poly-MeOH-Komplexen kommt es durch Ausbildung von Molekülorbitalen, an denen sowohl Atomorbitalen des Brückensauerstoffs als auch Atomorbitalen der verbrückten Metall-Kationen beteiligt sind, zur starken elektronischen Kopplung zwischen diesen Metallionen. Häufig verlieren infolge dieser Kopplung (durch Elektronenpaarung in einer der gemeinsamen Molekülorbitalen) paramagnetische Metallionen in diesen Komplexen – dies vornehmlich in binuklearen Komplexen – ihr magnetisches Moment^{6,7}.

SPIRO und Mitarbeiter⁸⁻¹⁰ haben außerdem in einem tetranuklearen und einem hexanuklearen Hydroxokomplex des Pb-II-Kations $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ bzw. $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ sowie dem hexanuklearen Komplex des Wismuth-Kations $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ Anzeichen für eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen den im Komplex gebundenen Kationen gefunden.

Die Untersuchungen an einer Vielzahl von Metallionen haben ergeben, daß einige von ihnen eine kontinuierliche Reihe von Poly-MeOH-Komplexen mit wachsendem Aggregationsgrad bilden können [Gl. (3)].

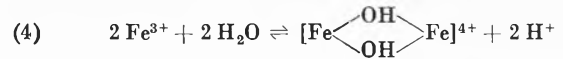


Für diesen Fall hat SILLÉN den Begriff «core and link»-Aggregation (was in freier Übersetzung etwa mit kontinuierlicher Aggregation wiedergegeben wäre) geprägt.

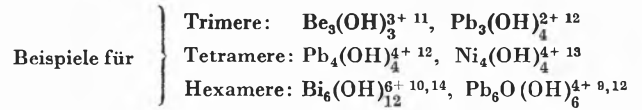
Die Mehrzahl der Kationen reagiert bei pH-Erhöhung nicht entsprechend der kontinuierlichen Aggregation, sondern bildet bevorzugt nur einen oder einige wenige definierte Poly-MeOH-Komplexe mit relativ niedrigem Aggregationsgrad^{11,1}.

Die Bildung *dimerer* MeOH-Komplexe als erster Aggregationsstufe ist bei der überwiegenden Zahl fast aller Kationen, die Poly-MeOH-Komplexe bilden, besonders ausgeprägt.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel hierfür bietet die Hydrolyse des Eisen-III-Kations, das in 10⁻¹-molaren Lösungen zu mehr als 50% durch vorsichtige Basenzugabe in den dimeren (bis- μ -hydroxo-verbrückten) Komplex übergeführt werden kann, ohne daß Eisenhydroxid ausgefällt wird [Gl.(4)].



Andere Kationen dagegen bilden kaum dimere, dafür aber ganz besonders stabile trimere, tetramere oder hexamere Hydroxokomplexe.



Die Struktur einer Reihe von polynuklearen Hydroxokomplexen konnte zum Teil durch Festkörper-Röntgenstrukturanalysen¹⁵ (soweit die Poly-MeOH-Komplexe definierte Salze bilden) sowie durch Röntgenbeugung an konzentrierten wäßrigen Lösungen der Poly-MeOH-Komplexe¹⁷ und durch IR- bzw. Raman-Spektroskopie solcher Lösungen aufgeklärt werden⁸⁻¹⁰. Die Struktur der Poly-MeOH-Komplexe ist häufig von hoher Symmetrie, wie dies in Abb.2 am Beispiel des binuklearen Hydroxokomplexes des Uranyl-(VI)-Kations, des tetranuklearen Hydroxokomplexes des Pb-II-Ions sowie des hexanuklearen Komplexes des Wismuth-(III)-Ions gezeigt ist. Der Bleikomplex weist tetraedrische, der Wismuthkomplex kubische Symmetrie auf. Auch ein weniger symmetrischer Komplex, wie der in Abb.2 zusätzlich dargestellte hexanukleare Blei-II-Komplex $\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6^{4+}$, enthält in seinem Kern einen Baustein hoher Symmetrie: den Kern stellt eine nur leicht verzerrte tetraedrische Anordnung von 4 Blei-II-Kationen um ein zentrales O^{2-} -Anion dar.

Abschließend sei bemerkt, daß bei der Hydrolyse höherwertiger Metallkationen über die bisher behandelten definierten und niedrig-aggregierten Metallhydroxo-Komplexe hinaus relativ stabile Lösungen von sehr hoch aggregierten Komplexen, die eher Hydroxidsole darstellen, gebildet werden können. SPIRO¹⁶ hat z. B. bei

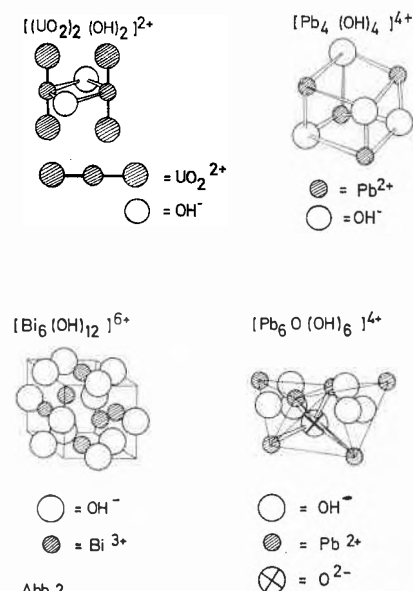


Abb.2

der Hydrolyse von Fe-III-Nitrat-Lösungen mit Bicarbonat nachweisen können, daß in diesem Fall eine diskrete, sehr stabile, lösliche, hochpolymere Spezies entsteht, in die außer Hydroxylionen noch Nitrationen eingebaut sind, die die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}$ ($x=2,3$ bis $2,5$) und ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa $1,4 \times 10^5$ besitzt (die Einzelspezies enthält danach etwa 900 bis 1000 Eisenkationen).

2 Kinetik der Hydrolysereaktionen mehrwertiger Kationen

2a Kinetische Unterscheidung der verschiedenen Typen von Hydrolysereaktionen

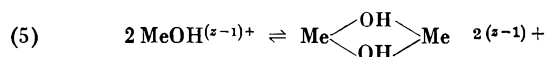
Grundsätzlich lassen sich bei den im ersten Teil geschilderten Reaktionen drei verschiedene Reaktionstypen unterscheiden.

2a1 Primäre Hydrolyse

Die primäre Hydrolyse entsprechend Gl. (1), die zur Bildung mononuklearer Metall-monohydroxo-Komplexe führt, ist als Säuredissoziationsreaktion [Gl. (1) von links nach rechts] von Wassermolekülen der inneren Hydratationssphäre der Kationen aufzufassen bzw. als Protonen-Basen-Rekombinationen (bei umgekehrtem Verlauf) und gehört als einfache Assoziations-Dissoziations-Reaktion zur Gruppe der elementaren Reaktionen in Lösungen. Sie ist gleichzeitig die einfachste und schnellste aller Hydrolysereaktionen.

2a2 Bildung binuklearer Metallhydroxo-Komplexe

Die Bildung binuklearer Metallhydroxo-Komplexe ist für den Fall der Aggregation zweier monomerer Metallhydroxo-Komplexe zu einem bis (μ -hydroxo)-verbrückten Komplex in Gl. (5) dargestellt. Die Aggregation zweier Metallhydroxo-Komplexe ist sehr wahrscheinlich ein komplizierter Prozeß, der aus mehreren Einzelschritten zusammengesetzt ist.

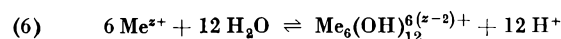


Formal ähnelt die in Gl. (5) dargestellte Addition eines Metallhydroxo-Kations an ein zweites Metallhydroxo-Kation der Komplexbildung der Metallionen, und es ist die Frage, inwiefern auch die kinetischen Gesetze der Bildung binuklearer Isopolybasen ähnlich denen der Komplexbildung der Metallionen sind.

2a3 Bildung polynuklearer Metall-hydroxo-(bzw. -oxo)-Komplexe

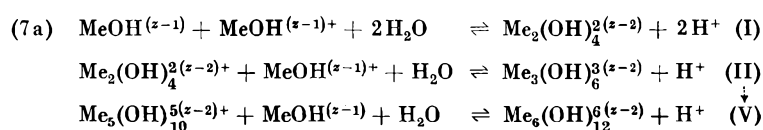
Werden bei zunehmender Hydrolyse die höher aggregierten Poly-MeOH-Komplexe gebildet (Aggregations-

grad > 2), wie dies in Gl. (6) für den Fall eines hexanuklearen Komplexes dargestellt ist, so kann für die Bildung einer derart komplizierten Spezies vorausgesetzt werden, daß die Gesamtreaktion als Reihe mehrerer Einzelschritte zu beschreiben ist.

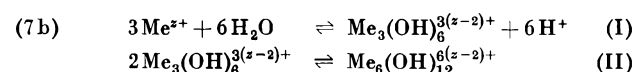


Grundsätzlich ergeben sich folgende Möglichkeiten:

a) Der Komplex wird nach dem kinetischen «core and link»-Prinzip durch sukzessive Ankopplung von einzelnen Metallhydroxo-Kationen an den noch unvollständigen Rumpfkomples stufenweise aufgebaut [Gl. (7a)]. Dabei ist es einerseits denkbar, daß alle Einzelschritte dieser Art mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen; jedoch könnte zum anderen auch ein einzelner Schritt in der Gesamtreaktionskette geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion sein.



b) Der Komplex wird aus definierten MeOH-Komplexen mit niedrigerem Aggregationsgrad zusammengesetzt [Gl. (7b)]. Dabei kann einerseits die Bildung des niedrig-aggregierten Poly-MeOH-Komplexes 7b I, zum anderen aber auch der Zusammentritt dieser Untereinheiten 7b II der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Gesamtreaktion sein.



2b Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Hydrolysereaktionen von Metallionen in wäßrigen Lösungen

Der primäre Hydrolyseschritt, die Säuredissoziation aquotisierter Metallionen, verläuft gewöhnlich so schnell, daß zu ihrer Untersuchung die *schnellsten Relaxationsverfahren* zu verwenden sind. Zur Untersuchung wurden von EIGEN und KRUSE¹⁸ bzw. EYRING jr. und Mitarbeitern¹⁹, die diesen Reaktionstyp besonders intensiv untersuchten, die Feldsprungmethode²⁰ angewandt.

Die Bildung binuklearer bzw. höher aggregierter MeOH-Komplexe verläuft langsamer und kann mit den langsameren Relaxationsmethoden wie der Drucksprung- oder der Temperatursprungmethode²⁰ untersucht werden.

In vielen Fällen erweist sich jedoch das klassische Strömungsrohrverfahren bzw. die Stopped-flow-Methode^{21,22} als den Relaxationsverfahren überlegen. Mit dem Strömungsrohr oder verwandten klassischen Mischungreaktionsverfahren kann man besonders gut die *irreversible* Auflösung von Poly-MeOH-Komplexen, die

nach dem Ansäuern vorhydrolysierter Metallsalzlösungen eintritt, beobachten. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze dieser irreversiblen Auflösung erweisen sich häufig als wesentlich einfacher und leichter interpretierbar als die Ausdrücke für die reziproke Relaxationszeit für die quasi-reversible Bildungs- oder Zerfallsreaktionen hochaggregierter MeOH-Komplexe²³. Im Gegensatz zu den meist relativ langsam verlaufenden irreversiblen Abbaureaktionen der Poly-MeOH-Komplexe in angesäuerten Lösungen erfolgt beim Zusammenströmen von Metallsalzlösungen mit Basen ihre Bildung bzw. die Hydroxidausfällung meist unmeßbar schnell. Jedoch lassen sich aus den Reaktionszeitgesetzen der irreversiblen Auflösung der Poly-MeOH-Komplexe sowohl die Reaktionszeitgesetze als auch die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildungsreaktion gewinnen.

2c Mechanismus und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Hydrolysereaktionstypen

2c1 Säuredissoziation hydratisierter Metallionen und Rekombinationsreaktionen von Protonen und Metallhydroxo-Komplexen

Die Bildung von mononuklearen Metall-monohydroxo-Kationen [Gl.(8)] bzw. von Metall-dihydroxo-Kationen [Gl.(9)] wurden zum erstenmal von EIGEN und KRUSE und später sehr ausführlich von EYRING jr. und Mitarbeitern untersucht^{18, 19}.

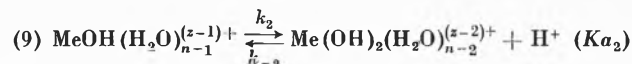


Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Säuredissoziation (k_1, k_2) bzw. Protonenrekombinationsreaktionen (k_{-1} und k_{-2}) für die erste bzw. zweite Hydrolysestufe verschiedener Metallkationen

Nr.	Kation	$k_1 \cdot 10^{-5}$ [sec ⁻¹]	$k_{-1} \cdot 10^{-10}$ [M ⁻¹ sec ⁻¹]	K_{a_1} [M]	$k_2 \cdot 10^5$ [sec ⁻¹]	$k_{-2} \cdot 10^{-10}$ [M ⁻¹ sec ⁻¹]	K_{a_2} [M]	Zitat
1	Cu(H ₂ O) ₆ ²⁺	0,03 *	1	3 · 10 ⁻⁷	—	—	—	24
2	UO ₂ (H ₂ O) ₉ ²⁺	0,173	1,65	2 · 10 ⁻⁶	—	—	—	19a
3	(NH ₃) ₅ CoH ₂ O ³⁺	0,1 *	0,5	2 · 10 ⁻⁶	—	—	—	18
4	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	1,9	0,44	10 ⁻⁵	—	—	—	19b
5	Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺	1,4	0,078	4 · 10 ⁻⁵	—	—	—	19c
6	In(H ₂ O) ₆ ³⁺	1,0	0,9	10 ⁻⁵	—	—	—	19d
7	Sc(H ₂ O) ₆ ³⁺	1,7	1,0	2 · 10 ⁻⁵	—	—	—	25
8	Th(H ₂ O) ₆ ⁴⁺	0,9	0,07	10 ⁻⁴	—	—	—	26
9	GaOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	—	—	—	1,7	0,45	3 · 10 ⁻⁵	19d, e
10	FeOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	—	—	—	0,6	0,80	8 · 10 ⁻⁶	19e
11	BeOH(H ₂ O) ₃ ⁺	2 · 10 ⁻⁶⁺	10 ⁻⁵⁺	2 · 10 ⁻⁶	—	—	—	22

* Berechnet aus k_{-1} und $K_1 = \frac{c_{\text{MeOH}} \cdot c_{\text{H}}}{c_{\text{M}}}$ nach den Angaben in¹, jedoch ist der Wert K_1 für Cu²⁺ zweifelhaft, siehe²⁷.

+ Die außerordentlich niedrigen Werte der Geschwindigkeitskonstanten führt SCHWARZENBACH auf langsame Umsolvatation des Berylliumkations zurück.



In Tabelle 1 sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die jeweilige Säuredissoziation (k_1, k_2) bzw. für die Rekombinationsreaktion (k_{-1} und k_{-2}) für einige 2- bzw. 3 wertige Kationen zusammengestellt.

Die Tatsache, daß die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_1 (bzw. k_2) sämtlich (mit der Ausnahme des Systems 1) im engen Bereich von 10⁴ bis 3 · 10⁵ sec⁻¹ liegen, beruht nicht auf der Tatsache, daß es sich hierbei um eine für alle hydratisierten Kationen typische Geschwindigkeitskonstante handelt.

Vielmehr liegt der Grund dafür darin, daß die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten k_{-1} (bzw. k_{-2}) nur im engen Bereich zwischen 0,1 bis 1,5 · 10¹⁰ M⁻¹ sec⁻¹ variieren und aus meßtechnischen Gründen Kationen untersucht wurden, deren Aciditätskonstanten für die erste Hydrolysestufe (K_{a_1}) bzw. (Systeme 9 und 10) deren Aciditätskonstante für die zweite Hydrolysestufe (K_{a_2}) im engen Bereich zwischen 10⁻⁶ bis 10⁻⁵ M liegen (Ausnahmen Cu²⁺ und Th⁴⁺).

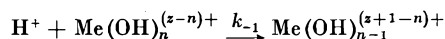
Es ist zu erwarten, daß für wesentlich acidere Kationen k_1 größere und für weniger acide Kationen k_1 wesentlich kleinere Werte annimmt als 10⁵ sec⁻¹.

Es sind die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten k_{-1} bzw. k_{-2} , an der sich die Eigenheiten der beteiligten Kationen (insbesondere deren Ladung) bemerkbar machen.

Für alle in Tabelle 1 aufgenommenen Kationen sind die gemessenen Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten etwas kleiner, als sie einer diffusionsbedingten Rekombination entspricht:

Aus der Eigen-Smoluchowski-Gleichung (²⁰ S. 1032) berechnet man für die Reaktion $\text{MeOH}^{2+} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{-1}} \text{Me}^{3+}$ bei einem angenommenen Rekombinationsradius von 7,5 Å eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{-1} \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Dagegen findet man bei den Systemen 3 bis 7 für k_{-1} Werte zwischen 1 und $0,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Die Rekombinationsraten k_{-1} bzw. k_{-2} zeigen im großen und ganzen die von DE MAEYER und KUSTIN²⁹ aus der Eigen-Smoluchowski-Gleichung abgeleitete Abstufung. Nach DE MAEYER und KUSTIN verringert sich die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante für die (diffusionsbestimmte) Reaktion



um den Faktor 0,3 bis 0,5, wenn die Ladung des Reaktionspartners $\text{Me}(\text{OH})_n^{(z-n)+}$ um eine Einheit erhöht wird. Experimentell ergeben sich:

$$k_{-1} \approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \text{für } (z-n) = 1 \\ \text{(für die Systeme 1, 2 bzw. } k_{-2} \text{ für Nr. 10),}$$

$$k_{-1} \approx 0,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \text{für } (z-n) = 2 \\ \text{(für die Systeme 3 und 4),}$$

$$k_{-1} \approx 0,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \text{für } (z-n) = 3 \\ \text{(für System 8).}$$

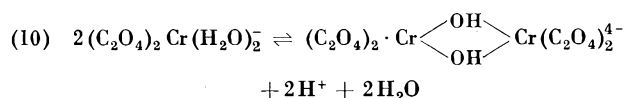
Die Tatsache, daß die Werte für die Systeme 6 und 7 etwas höher als der typische Wert für die Ladungszahl +2 liegen, kann an systematischen Ungenauigkeiten der Untersuchungen liegen (insbesondere an den zur Auswertung benutzten Gleichgewichtskonstanten Ka_1). Die zu niedrigen Werte für das System 9 [$\text{Ga}(\text{OH})^{2+}$] und insbesondere für das System 5 (CrOH^{2+}) werden von EYRING im wesentlichen auf die unterschiedlichen Solvatationsverhältnisse der einzelnen Kationen zurückgeführt.

Der außerordentlich niedrige Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} und k_1 , die von SCHWARZENBACH²² für das Beryllium gefunden wurden, sind nach SCHWARZENBACH auf eine Umorientierung der Hydrathülle zurückzuführen.

2c2 Bildung und Zerfall binuklearer Metallhydroxo-Komplexe

Nach den ersten qualitativen Untersuchungen zur Bildung des binuklearen bis (μ -hydroxo) Cr-III-Komplexes in wäßrigen Lösungen³⁰⁻³² berichteten erstmals GRANT und HAMM über ausführliche quantitative kinetische Untersuchungen zur Bildung des bis- μ -hydroxo-bis-Dioxalatochrom-III-Komplexes^{33, 34} [Gl. (10)].

Dieser Komplex kann trotz seiner negativen Ladung und der Oxalatliganden als geeignetes Modell für einen binuklearen bis- μ -hydroxo-verbrückten MeOH-Komplex gelten. Da Cr-III-Ionen bekanntlich kinetisch inert sind, d.h. nur sehr langsam reagieren, konnte die Reaktion (10) ohne die Hilfe moderner schneller Methoden sehr ausführlich untersucht werden. Interessanterweise haben GRANT und HAMM bereits am Beispiel der Dimerisierungsreaktion:



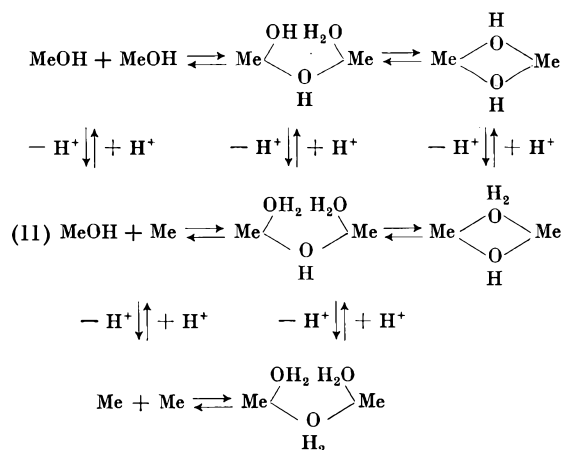
allgemeine Gesetzmäßigkeiten entdeckt, die bei fast allen Dimerisationsreaktionen hydratisierter oder teilweise hydratisierter Metallkationen sich als gültig erwiesen haben.

Die Spaltung der μ -Hydroxo-Doppelbrücke zwischen beiden Chrom-III-Ionen vollzieht sich stufenweise und wird zumindest in der zweiten Stufe durch Protonen katalysiert.

Die Protonenkatalyse ist, wie bereits GRANT und HAMM erkannten, dadurch zu erklären, daß die μ -Hydroxo-Brückengruppe protoniert werden kann und die protonierte Gruppe wesentlich schneller gespalten wird als die intakte μ -Hydroxo-Brücke.

In Reaktionsschema (11) ist das Ergebnis aus den Untersuchungen von GRANT und HAMM, das durch die Ergebnisse späterer Untersuchungen³⁵ erweitert ist, zusammengefaßt.

Das zu den Kationen gehörende Hydratwasser, soweit es nicht in die Reaktion eingreift, sowie eventuelle andere Liganden und die Ladungen der Spezies sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit im Reaktionsschema (11) nicht angegeben.



Im Schema (11) kennzeichnen vertikale Doppelpfeile schnelle – d.h. stets im Gleichgewicht befindliche – protolytische Reaktionen, während horizontale Doppelpfeile langsame, geschwindigkeitsbestimmende Schritte darstellen.

Die Spaltung binuklearer MeOH-Komplexe ist an mehreren Beispielen in jüngster Zeit untersucht worden. Im Gegensatz zum eingangs erwähnten Beispiel der Spaltung des Tetraoxalato- μ -dihydroxydichromats-III (und der jüngst untersuchten Spaltung des Tetraäthylendiamino- μ -dihydroxydicobaltats-(III)³⁵ konnten bei den Untersuchungen der Spaltung von dimeren MeOH-Komplexen die Zweistufigkeit der Reaktion nicht explizit nachgewiesen werden.

Offensichtlich verläuft bei den untersuchten binuklearen MeOH-Komplexen der geschwindigkeitsbestimmen-

de Schritt der Dissoziation (entweder die Spaltung der ersten oder die Spaltung der zweiten Hydroxygruppe) sehr viel langsamer als sämtliche anderen Schritte, so daß die schnelleren Einzelschritte zeitlich nicht aufgelöst werden können (s. u.).

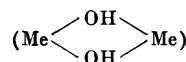
Das formale Reaktionszeitgesetz für die irreversible Auflösung der binuklearen Komplexe $\text{Me}_2(\text{OH})_2^{(z-1)+} = D$ in Lösungen mit Säureüberschuß, das fast bei allen untersuchten Beispielen bestätigt wurde, lautet:

$$(12) \quad \frac{dc_D}{dt} = - \{k_a + k_b \cdot c_{\text{H}^+}\} \cdot c_D.$$

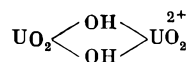
In Tabelle 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b für die Säurespaltung verschiedener binuklearer MeOH -Komplexe zusammengestellt.

Die Aufstellung in Tabelle 2 zeigt, daß sowohl die Geschwindigkeitskonstanten für den spontanen Zerfall des dimeren Komplexes (k_a) als auch die Geschwindigkeitskonstante für den protonenkatalysierten Zerfall (k_b) sehr stark vom jeweiligen Metallkation abhängen und k_a und k_b unabhängig voneinander variieren (vgl. 3, 4, 5 und 9 mit 12 und 13).

SUTIN und Mitarbeiter haben die Meinung vertreten, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_b/k_a sehr empfindlich davon abhängt, ob die zu spaltende Bindung eine bis- μ -hydroxo-Brücke



oder eine mono- μ -oxo-Brücke (Me-O-Me) ist³⁹: Für μ -oxo-Brücken soll $k_2/k_1 \approx 10^5 \text{ M}^{-1}$ und für bis- μ -hydroxy-Brücken soll k_2/k_1 etwa 1 bis 100 M^{-1} sein. Er meint, daß das Verhältnis k_2/k_1 als Kriterium dafür dienen könne, ob eine μ -oxo- oder eine bis- μ -hydroxo-Bindung vorliege. Danach müßte man im Falle des Uranyldimeren



(Tabelle 2, 12) darauf schließen, daß es sich um eine μ -mono-oxo-verbrückte Isopolybase handelt.

Kristallstrukturuntersuchungen zeigen jedoch, daß der binukleare Komplex $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ zwei μ -hydroxy-Brücken enthält¹⁵. Tatsächlich handelt es sich bei den binuklearen Komplexen des Eisen-III (2) bis (5), des Vanadin-III-Ions (9), des Vanadyliions (13) und des Uranyliions (10) mit großer Sicherheit um bis- μ -hydroxy-verbrückte Komplexe. Für diese Reihe ergeben sich folgende k_b/k_a Verhältnisse: 8, 5, 10^4 , 12. Daher kann die Größe des Wertes k_b/k_a wohl kaum als eindeutiges Indiz für die Bindungsverhältnisse in binuklearen μ -oxo- oder μ -hydroxo-Komplexen betrachtet werden. Die Größe k_b ist aufzufassen als Produkt der Protonie-

Tabelle 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation

von binuklearen Metallhydroxo-Komplexen (D) entsprechend dem Reaktionszeitgesetz $\frac{dc_D}{dt} = - \{k_a + k_b \cdot c_{\text{H}^+}\} \cdot c_D$

Nr.	Komplex	k_a [sec ⁻¹]	k_b [M ⁻¹ sec ⁻¹]	Bedingungen μ [M]	t [°C]	Methode	Zitat
1	$\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$	keine quantitative Auswertung			25°	T-jp	36
2	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} **$	$1 \pm 0,5$	–	0,6	25°	p-jp	37
3	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} +$	0,4	$3,1 \pm 0,1$	3,0	25°	st-fl	38
4	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	0,42	3,33	3,0	25°	st-fl	39
5	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$0,4 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,2$	3,0	25°	st-fl	40
6	$\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+} **$	10^8	–	0,1	25°	T-jp	25
7	$\text{Ga}_2(\text{OH})_2^{4+} **$	72	–	0,5	25°	T-jp	41
8	$\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+} **$	85	–	0,5	25°	T-jp	42
9	$\text{V}_2(\text{OH})_2^{4+}$	0,35	1,75	1,0	25°	st-fl	43
10	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} ***$	–	10^5	0,5	25°	T-jp	45
11	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} ***$	–	–	0,05–0,1	25°	T-jp	46
12	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} ****$	≤ 5	$5 \cdot 10^4$	0,3	3°	st-fl	47
13	$(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$	17	215	0,3	23°	st-fl	40

* Vom Autor fälschlich postuliertes Reaktionszeitgesetz für den Zerfall $\frac{dc_D}{dt} = -k_a \cdot c_D$.

** Von den Autoren postuliertes Reaktionszeitgesetz für den Zerfall: $\frac{dc_D}{dt} = -k_a \cdot c_D$.

*** Von den Autoren fälschlich (Berichtigung siehe z.B.)⁴⁸ postuliertes Reaktionszeitgesetz für den Zerfall: $\frac{dc_D}{dt} = -k_c \cdot c_D \cdot c_{\text{H}^2}$.

**** Vom Autor verifiziertes Reaktionszeitgesetz für den Zerfall: (12 a) $\frac{dc_D}{dt} = - \{k_a + k_b \cdot c_{\text{H}} + k_c \cdot c_{\text{H}^2}\} \cdot c_D$.

+ Autoren beobachten Anionenkatalyse für Bildung und Zerfall des binuklearen Hydroxokomplexes.

T-jp = Temperatursprung

st-fl = stopped flow

p-jp = Drucksprung

runsgleichgewichtskonstanten des dimeren Komplexes und der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten des protonierten Dimers ($k_b = K_p \cdot K_{\text{fiss}}^{DH^+}$). Im Fall des dimeren Uranylkomplexes ist es möglich, die Protonierungskonstanten (für die erste und zweite Protonierungsstufe) und die Zerfallsgeschwindigkeiten für das unprotonierte (k_{fiss}^D) das einmal protonierte ($k_{\text{fiss}}^{DH^+}$) und das zweimal protonierte ($k_{\text{fiss}}^{DH_2^{++}}$) Dimere zu bestimmen.

Die Abstufung:

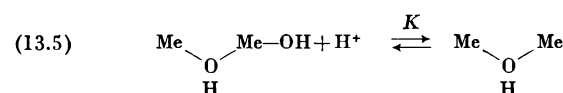
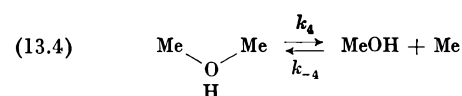
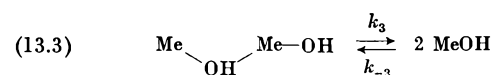
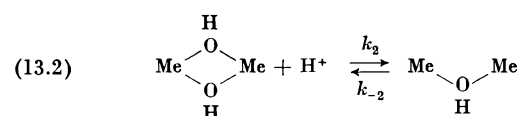
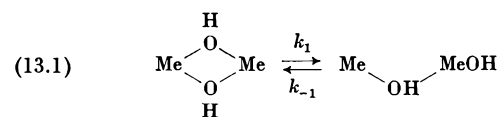
$$k_{\text{fiss}}^D = k_a = 5 \text{ sec}^{-1}, k_{\text{fiss}}^{DH^+} = 60 \text{ sec}^{-1}, k_{\text{fiss}}^{DH_2^{++}} = 900 \text{ sec}^{-1}$$

zeigt deutlich, daß die Spaltung des Dimers mit zunehmender Protonierung erleichtert wird.

Das k_b/k_a -Verhältnis hängt also sowohl von der Basizität der μ -oxo- bzw. μ -hydroxo-Brücke als auch von der Labilisierung, die die Brücke durch die Protonierung erfährt, ab. SUTINS Aussage trifft nur zu, falls die Labilisierung von protonierten μ -oxo- bzw. μ -hydroxo-Brücken unabhängig von der Art der verbrückten Kationen ist und der Basizitätsunterschied von μ -oxo- und μ -hydroxo-Brücken gleichfalls nicht von der Art der verbrückten Kationen abhängt. Beides scheint im allgemeinen nicht zuzutreffen.

SUTIN hat die Frage diskutiert, welche Bedeutung die Geschwindigkeitskonstanten k_a bzw. k_b bei der Zersetzung von bis-hydroxy-verbrückten Komplexen besitzen:

Sind k_a bzw. k_b spezifische Geschwindigkeiten für die Öffnung der *ersten* Hydroxybrücke oder für den Bruch der *zweiten*?³⁹ Zur Verdeutlichung dieser Frage ist im Reaktionsschema (13), in den ersten beiden Zeilen die spontane und protonenkatalysierte Spaltung der ersten μ -Hydroxo-Brücke wiedergegeben, und die dritte und vierte Zeile enthält die spontane bzw. protonenkatalysierte Spaltung der zweiten μ -Hydroxo-Brücke. In der fünften Zeile steht das protolytische Gleichgewicht für protonierte und unprotonierte Form des «offenen», d.h. einfach verbrückten Dimers.



Das System dieser Reaktionen ergibt unter Benutzung der «steady-state»-Näherung folgenden Ausdruck für die effektive beobachtete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{obs} des irreversiblen Zerfalls:

$$(14) \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + k_2 \cdot c_{\text{H}}}{1 + \frac{k_{-1} + k_{-2} \cdot K \cdot c_{\text{H}}}{k_3 + k_4 \cdot K \cdot c_{\text{H}}}}$$

Für k_{obs} ergeben sich im Grenzfall folgende vereinfachten Ausdrücke:

$$(a) \text{ falls } k_3 + k_4 \cdot K \cdot c_{\text{H}} \gg k_{-1} + k_{-2} \cdot K \cdot c_{\text{H}},$$

gilt:

$$(14a) \quad k_{\text{obs}} \approx k_1 + k_2 \cdot c_{\text{H}}, \text{ d.h. } k_1 = k_a; k_2 = k_b.$$

In diesem Fall ist also der direkte (k_1) und protonenkatalysierte (k_2) Bruch der *ersten* Hydroxo-Brücke im intakten Komplex der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den irreversiblen Zerfall der Isopolybase.

(b) Falls gilt:

$$k_3 + k_4 \cdot K \cdot c_{\text{H}} \ll k_{-1} + k_{-2} \cdot K \cdot c_{\text{H}}; \\ k_{-2} \ll k_{-1} \text{ sowie } k_2 \cdot c_{\text{H}} \ll k_{-1},$$

ergibt sich:

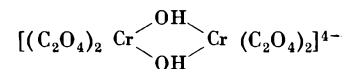
$$(14b) \quad k_{\text{obs}} \approx K_1 \cdot k_3 + K_1 \cdot K \cdot k_4 \cdot c_{\text{H}} \text{ mit } K_1 = k_1/k_{-1}, \\ \text{d.h. } k'_a = K_1 \cdot k_3 \text{ und } k'_b = K_1 \cdot K \cdot k_4.$$

Hier ist also offensichtlich der direkte und protonenkatalysierte Bruch der *zweiten* Hydroxy-Brücke der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Zerfall des Komplexes.

Ob Grenzfall (a) oder (b) vorliegt, hat entsprechende Konsequenzen für die *Bildung* des binuklearen Komplexes:

Im Fall (a) müßte bei schneller vorgelagerter Bildung des einfach verbrückten Komplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung des Endkomplexes das *Schließen* der *zweiten* μ -Hydroxy-Brücke sein.

Die bereits zitierten Untersuchungen von GRANT und HAMM³³ zur Bildung des Komplexes



scheinen für diesen Komplex einen solchen Mechanismus zu bestätigen. Ist im Gegensatz dazu das Schließen der *ersten* μ -Hydroxy-Gruppe geschwindigkeitsbestimmend [Gl. (15)] für die Bildung des binuklearen MeOH-Komplexes, so ergibt sich, wie Gl. (15 a) zeigt, eine interessante formale Ähnlichkeit zwischen normaler Komplexbildung und dem geschwindigkeitsbestimmenden Primärschritt der Bildung des dimeren OH-verbrückten Komplexes.

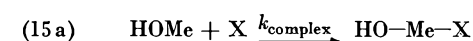


Tabelle 3

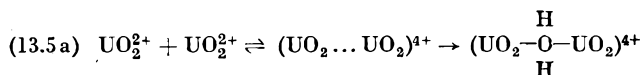
Nr.	Reaktanden	k_{-3} [M ⁻¹ sec ⁻¹]	k_{-4} [M ⁻¹ sec ⁻¹]	k_{-5} [M ⁻¹ sec ⁻¹]	μ [M]	t °C	K_o [M ⁻¹]	$k_{\text{transf}}^{\text{I}}(\text{MeOH} \dots \text{MeOH})$ [sec ⁻¹]	$k_{\text{transf}}^{\text{II}}(\text{MeOH} \dots \text{Me})$ [sec ⁻¹]	$k_{\text{transf}}^{\text{III}}(\text{Me} \dots \text{Me})$ [sec ⁻¹]	$k_{\text{H}_2\text{O exch}}^{\text{I}}(\text{MeOH})$ [sec ⁻¹]	$k_{\text{H}_2\text{O exch}}^{\text{II}}(\text{Me})$ [sec ⁻¹]	Zitat
1	FeOH ²⁺ + FeOH ²⁺	35 ± 3	—	—	0	25	5 · 10 ⁻³	7 · 10 ³	—	—	~ 10 ⁴	—	40
1a	FeOH ²⁺ + Fe ³⁺	—	2,5 · 10 ⁻²	—	0	25	5 · 10 ⁻⁴	—	50	—	—	10	40
1'	FeOH ²⁺ + FeCl ²⁺	9	—	—	0	25	5 · 10 ⁻³	1,8 · 10 ³	—	—	~ 10 ⁴	—	40
1''	FeOH ²⁺ + FeSCN ²⁺	7	—	—	0	25	5 · 10 ⁻³	1,4 · 10 ³	—	—	~ 10 ⁴	—	40
1'''	FeOH ²⁺ + FeSO ₄ ⁺	30	—	—	0	25	1,5 · 10 ⁻²	2 · 10 ³	—	—	~ 10 ⁴	—	40
2	VOOH ⁺ + VOOH ⁺	10 ⁴	—	—	0	25	2 · 10 ⁻¹	5 · 10 ⁴	—	—	~ 3 · 10 ⁴	—	40
2a	VOOH ⁺ + VO ²⁺	—	1	—	0	25	1,5 · 10 ⁻²	—	66	—	—	300	40
3	UO ₂ OH ⁺ + UO ₂ OH ⁺	2 · 10 ⁶	—	—	0,5	3	0,365	≲ 10 ⁶	—	—	≲ 10 ⁸	—	47
3a	UO ₂ OH ⁺ + UO ₂ ²⁺	—	3 · 10 ⁴	—	0,5	3	0,165	—	2 · 10 ⁵	—	—	10 ⁵	47
3b	UO ₂ ²⁺ + UO ₂ ²⁺	—	—	10	0,5	3	0,057	—	—	≈ 200	—	10 ⁵	47
4a	VOH ²⁺ + V ³⁺	—	0,13**	—	1	25	0,01	—	13	—	—	8-10*	44
5	ScOH ²⁺ + ScOH ²⁺	3 · 10 ⁸	—	—	0,1	25	2 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ³	—	—	10 ⁶ (?)***	10 ⁶	25
6	CaOH ²⁺ + CaOH ²⁺	3,2 · 10 ²	—	—	0	25	5 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁴	—	—	2 · 10 ³ ***	—	41
7	InOH ²⁺ + InOH ²⁺	3,6 · 10 ⁴	—	—	0	25	5 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻⁶	—	—	3 · 10 ⁵	—	43
8	CuOH ⁺ + CuOH ⁺	10 ⁸ ****	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Abgeschätzt aus der nicht hydroxylionenkatalysierenden Komplexbildung für VN₃²⁺ und VSCN²⁺ 51, 52.

** Berechnet aus der Zerfallskinetik⁴⁴ und der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von V₂(OH)₂⁴⁺ 53.

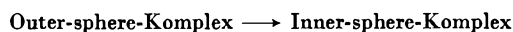
*** 10⁶sec⁻¹ ist die Wasseraustauschrate für Sc³⁺, bestimmt nach⁵⁴ aus der Komplexbildungs-Geschwindigkeitskonstante Sc³⁺ Murexid, s. G. GEIER, *Ber. Bunsenges.* 69 (1965) 617, während die Austauschraten 2 · 10³ sec⁻¹ und 3 · 10⁵ sec⁻¹ für GaOH²⁺ bzw. ScOH²⁺ aus der Komplexbildungsgeschwindigkeit MeOH²⁺ + SO₄²⁻ abgeschätzt wurden, s. J. MICELI und J. STUCHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 6967.

**** Abgeschätzt von G. Schwarzenbach⁴²



vollzieht sich mit einer Transformationsgeschwindigkeit, die etwa um zwei Größenordnungen unter der Wasseraustauschgeschwindigkeit des nicht hydrolysierten Uranylions liegt. Dieser Sachverhalt, der tatsächlich auf eine weitgehende kinetische Analogie zwischen Komplexbildung und der Bildung von binuklearen MeOH-Komplexen hindeutet, bedarf der Erläuterung:

Bei der Komplexbildung von Metallionen stimmt die Transformationsgeschwindigkeitskonstante für den Prozeß:



in den meisten Fällen sehr gut mit der Wasseraustauschrate des komplexbildenden Kations überein: Es handelt sich bei dem Austausch von Solvatmolekülen formal also um eine Reaktion, die einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus folgt. Wie STREHLOW zeigen konnte⁵⁴, müssen sowohl bei der Komplexbildung (der Ligand) als auch beim Wasseraustausch (das neu hereinkommende Wassermolekül) unter vorübergehender Erhöhung der Koordinationszahl des Kations- in die innere Hydratationssphäre des Kations eindringen. Dabei wird schließlich die Solvathülle unter Aufnahme des neuen Wassermoleküls – oder des Komplexbildners – und Abgabe eines alten Wassermoleküls reorientiert, womit der Einzelprozeß der Komplexbildung oder des Wasseraustauschs abgeschlossen ist. Es stellt sich heraus, daß die für diesen Prozeß aufzuwendende Aktivierungsenergie (und damit auch die Transformationsgeschwindigkeit) im wesentlichen von den Eigenschaften des betreffenden Metallions und kaum von den Eigenschaften des hereinkommenden Liganden bestimmt wird.

Daß bei der Bildung binuklearer MeOH-Komplexe (jedenfalls in den bisher behandelten Fällen) die gleichen Gesetzmäßigkeiten herrschen wie für Komplexbil-

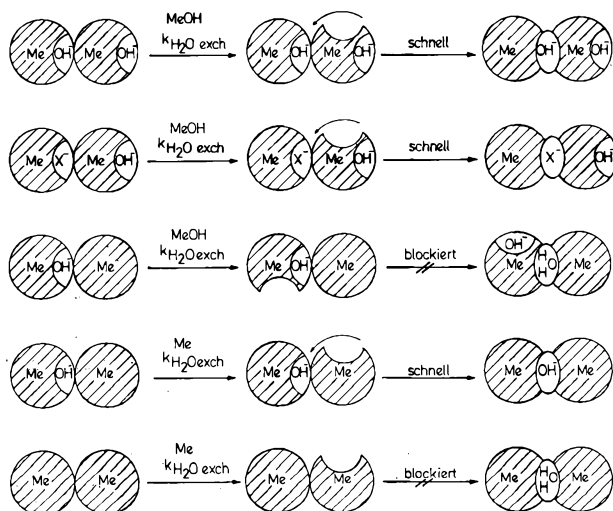


Abb.3

dung und Wasseraustausch, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Brückenbildung im wesentlichen ein Hydroxidion (an dem als Anhängsel ein Metallion sitzt) als Ligand in die innere Solvatationssphäre des Reaktionspartners eindringen muß.

In Abb. 3 sind die aus den Beispielen 1 bis 4 a der Tabelle 3 gefolgerten Gesetzmäßigkeiten noch einmal schematisch dargestellt. Abb. 3 (dritte Zeile) macht deutlich, warum bei der Vereinigung eines Metallions mit einem Metallmonohydroxo-Kation die relativ geringe Wasseraustauschrate (genauer: Hydrathüllen-Penetrationsrate) des Metallions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Schließen der Brücke ist und nicht die viel höhere Wasseraustauschgeschwindigkeit des Metallmonohydroxo-Kations:

Aus elektrostatischen Gründen weist das Hydroxylium immer auf das im Kontaktkomplex benachbarte Metallkation. Ein Wasseraustausch (genauer gesagt: eine die weitere Reaktion einleitende Deformation der Hydrathülle) am Metallmonohydroxo-Kation vollzieht sich also stets an Stellen, die für einen Brückenschluß nicht zur Verfügung stehen, d. h. nicht an der kritischen Berührungsfäche beider Kationen. An diesem Bild ändert auch die Tatsache nichts, daß die Hydroxylgruppe im Kontaktkomplex schnell zwischen beiden Kationen mittels Protonenaustausch hin- und herspringen kann. Denn stets hält sich das «Defektproton» (nämlich die Hydroxylgruppe) bevorzugt an der Kontaktstelle zwischen beiden Kationen auf. Es muß demnach dieses Hydroxylium zur Einleitung des Brückenschlusses in die Hydrathülle des nicht hydrolysierten Metallions eindringen, und damit ist zu erwarten, daß der Wasseraustausch (bzw. die Transformationsgeschwindigkeit) des Metallions (und nicht die meist wesentlich höhere Transformationsgeschwindigkeit bzw. Wasseraustauschrate des Metallhydroxo-Ions) die Geschwindigkeit der Reaktion (13.4 a) bestimmt. Aus dem gleichen Grunde erweist sich auch bei der Vereinigung eines Metallhydroxokations und eines Metallanionen-Komplexes (Abb. 3, zweite Zeile) der Wasseraustausch des Metallhydroxo-Kations als geschwindigkeitsbestimmend (Tabelle 3: 1', 1'', 1''': Hier wird die Brücke durch das komplex gebundene Anion x^- geschlossen, das in die Hydrathülle des Metallhydroxo-Kations eindringt).

Nach dem in Abb. 3 dargestellten Modell wird gleichfalls verständlich, warum die Vereinigung zweier nicht hydrolysierten Kationen stark gehemmt ist und sich um Größenordnungen langsamer vollzieht, als der Wasseraustauschrate am Metallion entspricht.

Die Reaktion ist deswegen «verboten», weil das in die Hydrathülle hereinkommende Hydratwasser des «angreifenden» Metallions die Brücke nicht schließen kann, weil die möglichen Koordinationsstellen des Sauerstoffs dieses Wassermoleküls durch Protonen blockiert sind.

Die Beispiele 5, 6 und 7 der Tabelle 3 bestätigen jedoch das hier entworfene Bild nicht: Die von den Auto-

ren angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben jeweils Transformationsgeschwindigkeiten, die um den Faktor 30 bis 150 über den Wasseraustauschraten liegen. Es ist möglich, daß die für In^{3+} , Ga^{3+} und Sc^{3+} ermittelten kinetischen Daten aus methodischen Gründen zu groß sind: die drei Metallionen wurden mit einer Relaxationsmethode untersucht. MARGERUM hat einem sorgfältigen Vergleich der kinetischen Daten für die Zersetzung des binuklearen Komplexes $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, die zum einen mit einer Relaxationsmethode³⁷, zum anderen mit der Stopped-flow-Methode bestimmt wurden, angestellt. Er hat dabei gezeigt, daß vielfach die Genauigkeit eines Relaxationsverfahrens nicht ausreicht, um bei Messungen im Quasi-Gleichgewicht das *vollständige* Reaktionszeitgesetz zu erfassen. In diesem Fall wies MARGERUM nach³⁸, daß die relaxationspektrometrische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die *Bildungsreaktionen* des binuklearen Komplexes fehlerhaft sein muß und zu hoch ausfällt. (Hingegen ist die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für den unkatalsierten *Zerfall* des Komplexes auch aus Relaxationsuntersuchungen relativ zuverlässig.)

Es muß daher vorläufig offen bleiben, ob die zu hohen Transformationsgeschwindigkeiten für Sc^{3+} , Ga^{3+} und In^{3+} reell sind, d.h. typisch für die Elemente der 3. Haupt- und Nebengruppe, oder ob die angegebenen kinetischen Daten aus systematischen oder sonstigen Gründen revidiert werden müssen. Mit Ausnahme dieser drei Fälle ordnen sich jedoch alle in Tabelle 3 aufgeführten Reaktionen zwanglos in das Schema der Komplexbildungskinetik der Metallionen ein, so daß die Bildung dimerer Metallhydroxo-Komplexe keine Reaktion *sui generis* zu sein scheint.

2c3 Bildung und Zerfall von polynuklearen Metallhydroxo-Komplexen

Bisher ist erst in drei Fällen die Kinetik des irreversiblen Zerfalls von höhernuklearen MeOH-Komplexen in angesäuerten Lösungen untersucht worden.

Während MARGERUM und Mitarbeiter den Zerfall des tetranuklearen Nickelkomplexes $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ untersuchten⁵⁵, beschäftigten sich FREI und WENDT mit der Säurezersetzung des hexanuklearen Wismuthylkomplexes $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ ²³ und des tetranuklearen Bleikomplexes $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ ⁵⁶. Versuche, die Bildungs- und Zerfallskinetik des Bismuthylkomplexes mit relaxationskineti-

schen Methoden aufzuklären, erwiesen sich wegen der Kompliziertheit der Reaktionszeitgesetze als wenig erfolgreich²³.

Dagegen ergibt die Untersuchung des irreversiblen Zerfalls dieser Komplexspezies in angesäuerten Lösungen eindeutige Ergebnisse, die ihrerseits Rückschlüsse auf die Bildungskinetik zulassen. Während im Falle des Nickel- und des Wismuthkomplexes der Zerfall der angegebenen Spezies $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}]$ und $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}]$ beobachtet wird, wird direkt beim Zumischen von überschüssiger Säure zu vorhydrolysierten Blei-II-Perchloratlösungen wahrscheinlich in einer sehr schnellen Reaktion aus dem «geschlossenen» $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ -Komplex unter Aufnahme von zwei Protonen eine «offene» Form $\text{Pb}_4(\text{OH})_6$ gebildet (Abb. 4), deren relativ langsamer Zerfall untersucht werden kann⁵⁶.

Sämtliche höhernuklearen Komplexe zerfallen monomolekular, und dieser Zerfall wird zusätzlich durch Protonen katalysiert.

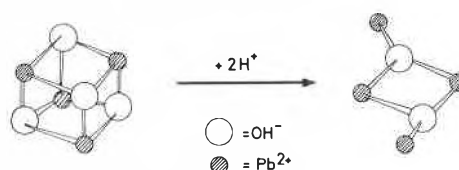


Abb. 4

Jedoch beobachtet man beim Zerfall der Blei- und Wismuthkomplexe, daß im Reaktionszeitgesetz des Zerfalls noch weitere Terme zu berücksichtigen sind, in denen die Reaktionsordnung des MeOH-Komplexes $n_{\text{Poly-MeOH}} = \frac{1}{2}$ ist.

Das verallgemeinerte Reaktionszeitgesetz für den irreversiblen Zerfall der drei untersuchten Komplexe ist in Gl. (19) dargestellt.

$$(19) \quad \frac{dc_{\text{Poly-MeOH}}}{dt} = - \left\{ (k_6 + k_7 \cdot c_{\text{H}}) \cdot c_{\text{Poly-MeOH}} + (k_8 + k_9 \cdot c_{\text{H}}) \cdot c_{\text{Poly-MeOH}}^{\frac{1}{2}} \right\}$$

In Tabelle 4 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall der Nickel-, Blei- und Wismuth-Hydroxokomplexe sowie die Bedingungen, unter denen die Untersuchungen durchgeführt wurden, zusammengestellt.

Tabelle 4. Kinetische Daten für die Säurezerlegung verschiedener polynuklearer MeOH-Komplexe [s. Gl. (19)]

Spezies	k_6 [sec ⁻¹]	k_7 [M ⁻¹ sec ⁻¹]	k_8 [M ^{1/2} sec ⁻¹]	k_9 [M ^{-1/2} sec ⁻¹]	μ [M]	t [°C]	Zitat
$\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	$5 \pm 3^*$	$(7 \pm 0,5) \cdot 10^3$	0	0	1,5	25	55
$\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$	8 ± 5	$(4 \pm 1) \cdot 10^3$	$0,4 \pm 0,1$	200 ± 30	1,0	3	56
$\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$	0,15	0,25	0	0,034	3	20	23

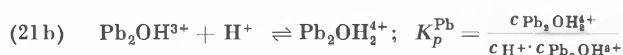
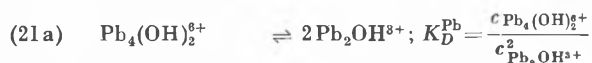
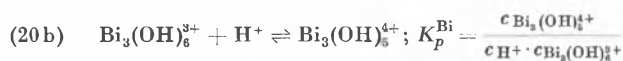
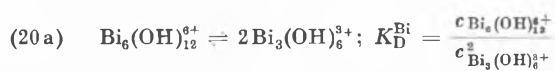
* Nachträgliche Auswertung der Ergebnisse von MARGERUM entsprechend Gl. (19)⁵⁵.

Die ersten beiden Terme in Gl. (19) entsprechen dem direkten und protonenkatalysierten Zerfall der jeweiligen Komplexspezies. Dies ist so zu interpretieren, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entweder unmittelbar (k_8) oder nach vorheriger Addition eines Protons (k_7) eine MeOH-Bindung in den intakten polynuklearen Komplexen gelöst wird und sodann der Komplex in einer schnellen Folgereaktion vollständig zerfällt.

(MARGERUM und Mitarbeiter, die im Fall des Nickelkomplexes $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ k_6 für definit O angesehen haben, interpretieren den im zweiten, protonenabhängigen Term in Gl. (19) beschriebenen Zerfallsprozeß (k_7) etwas anders, indem sie zwei in ihrer Geschwindigkeit vergleichbare Folgeschritte als geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen für den Zerfall annehmen: a) Schnelles Öffnen und Schließen einer MeOH-Bindung. b) Die Protonenaddition an die geöffnete Bindung. Sie nehmen an, daß, sobald die Protonenaddition [die mit dem Schließen der Bindung konkurriert] erfolgt ist, der Komplex total zerfällt. Mit dieser Hypothese erklären sie eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstante k_7 bei der Erhöhung der Protonenkonzentration. Bei genügend hohen Protonenkonzentrationen folgt jeder Öffnung der OH-Bindung sofort die Protonierung. An anderer Stelle^{47, 35} ist jedoch darauf hingewiesen worden, daß die gleiche Beobachtung auch durch ein einfaches schnelles protolytisches Gleichgewicht zu erklären ist.)

Der dritte und vierte Term in Gl. (19) kann nur erklärt werden, wenn die Poly-MeOH-Komplexe in einem schnellen Dissoziationsgleichgewicht in Untereinheiten vom halben Molekulargewicht dissoziieren können und der irreversible Zerfall dieser Untereinheiten einen parallelen Reaktionsweg eröffnet.

Dies ist in Gl. (20a) und (21a) für die Blei- bzw. Wismuthkomplexe erläutert. Sowohl die Dissoziationsgleichgewichte (K_D) als auch die Protonierungsgleichgewichte (K_P) (20b) und (21b) sind schnelle, d.h. stets eingestellte Gleichgewichte.



Der dritte und vierte Term in Gl. (19) erfaßt den Anteil der Poly-MeOH-Komplexe, der über den spontanen und den protonenkatalysierten Zerfall der halben Komplexuntereinheit verschwindet. Für den Fall der irreversiblen Zersetzung des Bleikomplexes $\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}$ ist dies in Gl. (22) noch einmal verdeutlicht, um den Zusammenhang zwischen den phänomenologischen Geschwin-

digkeitskonstanten k_8 und k_9 entsprechend Ansatz Gl. (19) und den echten Geschwindigkeitskonstanten k_8^* und k_9^* zu erläutern.

$$(22) \quad \frac{dc_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}}}{dt} = (k_6 + k_7 \cdot c_{\text{H}^+}) \cdot c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}} + \frac{1}{2} k_8^* \cdot c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}} + \frac{1}{2} k_9^* \cdot c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}}$$

$$(22a) \quad c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}} = (K_D^{\text{Pb}})^{-1/2} \cdot c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}}$$

$$(22b) \quad c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}} = (K_P^{\text{Pb}}) \cdot c_{\text{H}^+} \cdot (K_D^{\text{Pb}})^{-1/2} \cdot c_{\text{Pb}_2(\text{OH})_4^{3+}}$$

Falls gilt:

$$c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}}; c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}} \ll c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}}$$

kann gesetzt werden:

$$c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}} = c_{\text{Pb}_2(\text{OH})_4^{3+}} \text{ (total),}$$

und man erhält aus dem Vergleich von Gleichungen (19) und (22) folgende Beziehung:

$$(23a) \quad k_8 = \frac{1}{2} k_8^* (K_D^{\text{Pb}})^{-1/2}$$

$$(23b) \quad k_9 = \frac{1}{2} k_9^* (K_D^{\text{Pb}})^{-1/2} \cdot (K_P^{\text{Pb}})$$

Von den in Tabelle 4 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind unmittelbar miteinander vergleichbar nur die Werte für k_6 .

Alle drei Poly-MeOH-Komplexe erweisen sich als relativ inert, d.h. sie zerfallen langsam; dies gilt aber ganz besonders für die hexanuklearen Komplexe des Wismuths ($k_6 \approx 0,1 \text{ sec}^{-1}$).

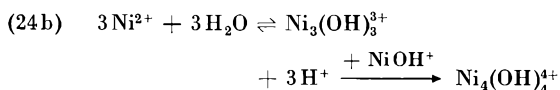
Die Geschwindigkeitskonstanten k_7 sind das Produkt aus den Protonierungsgleichgewichtskonstanten der Poly-MeOH-Komplexe und der Zerfallsgeschwindigkeit der protonierten Poly-MeOH-Komplexe. Der besonders niedrige Wert von k_7 für den Wismuthylkomplex läßt darauf schließen, daß dieser nur sehr schwer protoniert werden kann (insbesondere aus Gründen der Coulomb-Abstoßung) und/oder die protonierte Form nur langsam zerfällt.

Entsprechend kann man aus dem sehr niedrigen Wert für k_9 im Fall der Wismuthylkomplexe schließen, daß wahrscheinlich die Konstante K_D^{Bi} sehr groß ist, d.h. nur sehr wenig Trimere $[\text{Bi}_3(\text{OH})_6^{4+}]$ im Gleichgewicht neben dem Hexameren vorliegen, diese ihrerseits schwer zu protonieren sind und/oder die protonierte Spezies $\text{Bi}_3(\text{OH})_6^{5+}$ außerdem nur langsam zerfällt. Das Reaktionszeitgesetz für die *Bildungsreaktion* in der Tabelle 4 aufgeführten Poly-MeOH-Komplexe läßt sich aus dem Reaktionszeitgesetz für den Zerfall und der Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Komplexe ableiten.

Es lautet z. B. für den tetranuklearen Nickelkomplex:

$$(24a) \quad \frac{dc_{\text{Ni}_4(\text{OH})_8^{4+}}}{dt} \text{ (Bildung)} = k_{-6} \cdot c_{\text{Ni}_2^{2+}}^2 \cdot c_{\text{H}^+}^4 + k_{-7} \cdot c_{\text{Ni}_2^{2+}}^4 \cdot c_{\text{H}^+}^8$$

Erster und zweiter Term sind nach dem kinetischen «core and link»-Mechanismus zu erklären: In einem schnellen Vorgleichgewicht wird aus den Monomeren Ni^{2+} bzw. NiOH^+ schnell ein Trimeres aufgebaut, und die Addition der letzten Monomer-Einheit ist geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung des Tetrameren:



Auch ein Mechanismus, der ein schnelles Gleichgewicht zwischen Monomeren und einem «offenen» Tetrameren vorsieht und als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Formierung des «geschlossenen» Komplexes annimmt, ist formal mit dem Reaktionszeitgesetz (24 a) im Einklang.

Die *Bildungskinetik* für den Bleikomplex ergibt entsprechend Gl.(22) ein Reaktionszeitgesetz mit vier Termen:

$$(24c) \quad \left(\frac{dc_{\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}}}{dt} \right) (\text{Bildung}) \\ = k_{-6} c_{\text{Pb}}^4 \cdot c_{\text{H}^+}^{-2} + k_{-7} c_{\text{Pb}}^4 \cdot c_{\text{H}^+}^{-1} + k_{-8} \cdot c_{\text{Pb}}^2 \cdot c_{\text{H}^+}^{-1} + k_{-9} \cdot c_{\text{Pb}}^2$$

Der dritte und vierte Term beschreibt dann den Zusammentritt eines Pb^{2+} und eines PbOH^+ -Kations (k_{-8}) bzw. zweier Pb^{2+} -Kationen k_{-9} zu den Dimeren Pb-OH-Pb^{3+} bzw. $\text{Pb-OH}_2\text{-Pb}^{4+}$ [vgl. auch die Bildung der dimeren $\text{Me}_2(\text{OH})_2$ -Komplexe Gl.(13.4a) und (13.5b)].

Entsprechend taucht im Reaktionszeitgesetz für die Bildung des Wismuthylkomplexes ein Term auf, der die Bildung der trimeren Untereinheit $\text{Bi}_3(\text{OH})_5^{4+}$ beschreibt, welche nach Gl.(20a) und (20b) im schnellen Gleichgewicht mit dem Hexameren existiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß für die Bildung komplizierter höher aggregierter Metallhydroxy-Komplexe sowohl das kinetische «core and link»-Prinzip verifiziert werden kann, als auch als zweiter Reaktionsweg der Aufbau von Untereinheiten, die sich schnell zum kompletten und stabilen Gesamtkomplex vereinigen, beobachtet wird.

Ausblick

Die polynuklearen Metallhydroxo-Komplexe stehen thermodynamisch formal zwischen den monomeren Metallhydroxo-Komplexen und den Metallhydroxiden bzw. -oxidhydraten. Der Prozeß der technisch sehr wichtigen Fällung bzw. Wiederauflösung von Metallhydroxiden bzw. -oxydhydraten verläuft häufig über die metastabile Stufe polynuklearer Metallhydroxo-Komplexe.

Es ist zu hoffen, daß eine Vertiefung des Wissens über die Bildungs- und Zerfallskinetik höher aggregierter Metallhydroxo-Komplexe den Zugang zur Fällungs- und Auflösungskinetik der Metallhydroxide erleichtert.

Danksagung: Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Projektes «Kinetik von Metallhydroxo-Komplexen».

- 1 a) Einzelzitate siehe in L. G. SILLÉN und A. E. MARTELL, *Stability Constants*, The Chemical Society, London, Burlington House, 1964. b) Jüngste Zusammenfassung: L. G. SILLÉN, *Pure Appl. Chem.* 17 (1968) 55.
- 2 N. BJERRUM, *Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. Math. Afdel.* 4 (1906) 1.
- 3 H. L. JOHNSTON und H. L. LELAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 1439.
- 4 R. M. MILBURN und W. C. VOSBURGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1352.
- 5 W. SCHNEIDER, *Einführung in die Koordinationschemie*, Springer, 1968, S. 43.
- 6 J. MATTOCK, *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 777.
- 7 a) B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, *Paper of the Symposium, «Theory on Structure of Complex Compounds»*, Wrocław, 1962, S. 1. b) *Proceedings of the International Conference on Coordination Chemistry*, Vienna 1964, S. 83. c) *Coord. Chem. Rev.* 3 (1968) 255. d) B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA und W. WOJCIECHOWSKI, *Trans. Met. Chem.* 6 (1970) 1.
- 8 V. A. MARONI und T. G. SPIRO, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 188.
- 9 T. G. SPIRO, D. H. TEMPLETON und A. ZALKIN, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 856.
- 10 V. A. MARONI und T. G. SPIRO, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 183.
- 11 H. KAKIHANA und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 985.
- 12 A. OLIN, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 126.
- 13 K. A. BURKOV, L. S. LILIĆ und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 19 (1956) 14.
- 14 A. OLIN, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 1791.
- 15 M. ÅRBERG, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 791.
- 16 T. G. SPIRO, S. E. ALBERTON, J. RENNER, A. TERZIS, R. BILS und P. SALTMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 7271.
- 17 M. D. DANFORTH, H. A. LEVY und P. A. ACRON, *J. Chem. Physics* 31 (1959) 1458.
- 18 M. EIGEN und W. KRUSE, *Z. Naturf.* 18b (1963) 857.
- 19 a) D. L. COLE, E. M. EYRING, D. RAMPTON, A. SILZARS und R. P. JENSEN, *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 2771. b) L. P. HOLMS, D. L. COLE und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 72 (1968) 301. c) L. D. RICH, D. L. COLE und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 73 (1969) 713. d) G. HEMMES, L. D. RICH, D. L. COLE und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 2859. e) P. HEMMES, L. D. RICH, D. L. COLE und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 929.
- 20 M. EIGEN und L. DE MAEYER, *Relaxation Methods*, in *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Teil II, S. 895 ff.; S. C. FRIESS und E. S. LEWIS (A. WEISSBERGER, ed.), Interscience, New York 1964.
- 21 F. J. ROUGHTON und B. CHANCE, *Rapid Reactions*, in *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Teil II, S. 703 ff. S. C. FRIESS und E. S. LEWIS (A. WEISSBERGER ed.), Interscience, New York 1964.
- 22 C. SCHWARZENBACH und H. WENGER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 644.
- 23 V. FREI, G. MAGES und H. WENDT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 77 (1973) 243.
- 24 M. EIGEN, W. KRUSE, G. MAASS und L. DE MAEYER, in *Progress in Reaction Kinetics* 2 (1964) 287.
- 25 D. L. COLE, L. D. RICH, J. D. OWEN und E. M. EYRING, *Inorg. Chem.* 8 (1968) 682.
- 26 E. M. EYRING, *Nobel Symposium «Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics»* (C. CLAESON ed.), Interscience, New York 1967.
- 27 D. D. PERRIN, *J. Chem. Soc.* 1960, 3189.
- 28 E. M. EYRING, «Fast Ionic Reactions», in *Physical Chemistry*, (H. EYRING, D. HENDERSON und W. JOST, ed.), Academic Press, New York/London 1970.
- 29 L. DE MAEYER und K. KUSTIN, *Ann. Rev. Physic. Chem.* 14 (1963) 5.
- 30 E. STIASNY, in *Gerberei Chemie*, Steinkopf, Dresden 1931.
- 31 H. T. HALL und H. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 782.
- 32 E. S. SCOTT, *J. Chem. Ed.* 31 (1954) 168.
- 33 D. M. GRANT und R. E. HAMM, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3006.
- 34 D. M. GRANT und R. E. HAMM, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4166.
- 35 A. A. EL AWADI und Z. Z. HUGUS jr., *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1415.

- 36 H. DIEBLER und M. EIGEN, *Z. physik. Chem.* 20 (1959) 299.
37 H. WENDT, *Z. Elektrochem.* 66 (1962) 236.
38 B. SOMMER und D. W. MARGERUM, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2517.
39 H. N. PO und N. SUTIN, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 428.
40 B. LUTZ und H. WENDT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74 (1970) 372.
41 J. OWEN und E. M. EYRING, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2217.
42 G. SCHWARZENBACH, *Pure & Appl. Chem.* 5 (1962) 377.
43 E. M. EYRING und D. OWEN, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 1825.
44 T. M. NEWTON und F. B. BAKER, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 569.
45 M. P. WHITTAKER, E. M. EYRING und E. DIBBLE, *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 2319.
46 G. ATKINSON und P. A. HURWITZ, *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 4142.
47 V. FREI und H. WENDT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74 (1970) 593.
48 M. P. WHITTAKER, J. ASSAY und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 70 (1966) 1005.
49 C. DAVIES, *Ion Association*, Butterworths, London 1962.
50 R. M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5059.
51 B. R. BAKER, N. SUTIN und T. W. WELDE, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1948.
52 J. H. ESPENSON und J. H. PLADZIEWIDZ, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1380.
53 M. DUMPIERREZ und F. BRITO, *Ann. Quim.* 64 (1968) 115.
54 H. STREHLOW und W. KNOCHE, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73 (1969) 427.
55 G. B. KOLSKI, N. K. KILDAHL und D. W. MARGERUM, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1211.
56 V. FREI und H. WENDT, *Z. physik. Chem. (N.F.)* 1973, im Druck.