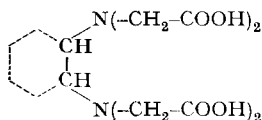


209. Komplexe XXXIII. Reaktionsenthalpie und -entropie bei der Bildung der Metallkomplexe von Äthylendiamin- und Diaminocyclohexan-tetraessigsäure

von G. Anderegg

(7. VI. 63)

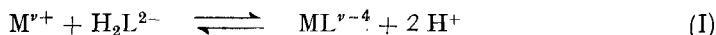
Schon vor mehr als 10 Jahren wurde gezeigt^{1) 2)}, dass die Metallkomplexe mit dem Anion der *trans*-1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure DCTA erheblich stabiler sind als die entsprechenden Äthylendiamin-tetraessigsäure-(EDTA)-Komplexe. Die Stabilitätskonstanten erwiesen sich um einen Faktor von 100 bis 1000 grösser. Diese unerwartete Wirkung der Verknüpfung der C-Atome des Äthylendiamins zum Cyclohexanring (in der Formel gestrichelt angedeutet), wurde schon damals



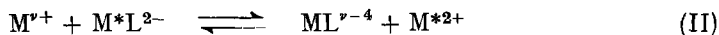
EDTA (= H₄Y) und DCTA (= H₄Z)
 (gemeinsames Zeichen für beide Anionen: L⁴⁻)

als Entropieeffekt interpretiert, da nicht einzusehen ist, warum die koordinativen Bindungen vom Metall zu N und O in den Komplexen MY^{v-4} und MZ^{v-4} voneinander abweichen sollten. Mit einem leicht abgeänderten PITZER-Kalorimeter³⁾ wurden nun die Bildungswärmen dieser Metallkomplexe direkt bestimmt. Wir berichten hier über die Resultate dieser Untersuchungen und können zeigen, dass die durch die Einführung des Cyclohexanringes bewirkte Stabilitätserhöhung der Komplexe tatsächlich ausschliesslich auf einer starken Vergrösserung der Bildungsentropie beruht.

A. *Stabilitätskonstanten*. Bevor wir auf die mit der Metallkomplexbildung verknüpften Enthalpieänderungen eingehen, muss noch eine Korrektur an den früher²⁾ mitgeteilten Bildungskonstanten der DCTA-Komplexe vorgenommen werden. Diese wurden, wie bei den EDTA-Komplexen, durch Aufklärung der Austauschgleichgewichte vom Typus¹⁾ (I):



oder solcher vom Typus²⁾ (II):



erhalten, bei denen jeweils das Proton oder ein Hilfsmetall-Ion M^{*2+} (Ca²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺) mit dem zu untersuchenden Kation M^{v+} um den Liganden L⁴⁻ in Konkurrenz

¹⁾ G. SCHWARZENBACH & H. ACKERMANN, *Helv.* **32**, 1682 (1949).

²⁾ G. SCHWARZENBACH, R. GUT & G. ANDEREGG, *Helv.* **37**, 936 (1954).

³⁾ K. S. PITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 2365 (1937).

steht. Für die Berechnung der Stabilitätskonstanten $[ML]/[M] \cdot [L]$ aus den Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (I) benötigt man den pK -Wert von HL^{3-} :

$$pK_{HL} = \log \frac{[HL]}{[H] \cdot [L]} \quad (1)$$

Dieser beeinflusst auch die über das Gleichgewicht (II) erhaltenen Stabilitätskonstanten, da man ihn für die Bestimmung der Stabilität des Komplexes $M \cdot L^{2-}$ einzusetzen hat.

Bei der EDTA ($L = Y^{4-}$) ist es leicht, diesen 4. pK -Wert der Tetraessigsäure zu bestimmen, da er nicht viel über 10 liegt ($pK_{HY} = 10,26$). Das Anion Z^{4-} der DCTA bindet aber nicht nur die Metall-Ionen, sondern auch das Proton fester als Y^{4-} , d. h. es ist eine wesentlich stärkere Base. Aus den Titrationskurven, aufgenommen bei einer Säurekonzentration von 10^{-3} , hatte sich $pK_{HZ} = 11,7$ ergeben, wobei es klar war, dass dieser Wert mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sein musste, denn eine Fehlerbreite in der pH -Messung von $\pm 0,02$ Einheit bedingt in diesem stark alkalischen Gebiet einen Fehler von $\pm 0,2$ Einheit im pK -Wert. Es zeigte sich nun, dass diese Bewertung noch zu optimistisch war, denn die Versuche zur Bestimmung der Wärmetönung der Reaktion $HZ^{3-} + OH^- \rightleftharpoons Z^{4-} + H_2O$ ergaben, dass pK_{HZ} über 12 liegen muss, so dass eine Neubestimmung vorgenommen wurde.

a. Die Bestimmung des pK -Wertes einer so schwachen Säure kann nicht mehr potentiometrisch erfolgen. Die beiden Teilchen HZ^{3-} und Z^{4-} unterscheiden sich aber im Wellenlängenbereich von 220–240 $m\mu$ optisch voneinander. Leider liegt hier nicht ein Maximum einer Absorptionsbande, sondern nur der Anstieg zu einem solchen (Fig. 1), so dass aus der Abhängigkeit der Extinktion von der Hydroxyl-

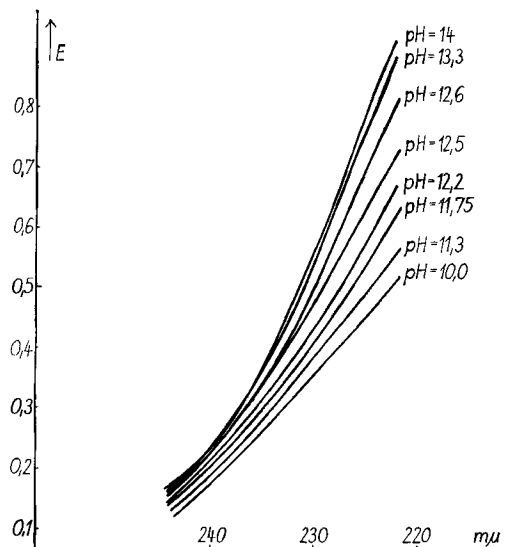


Fig. 1. Absorptionsspektrum von 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure in stark alkalischen Lösungen von KOH

$[L]_r = 0,8 \cdot 10^{-3}$; 1-cm-Küvette.

ionenkonzentration pK_{HZ} auch nicht sehr genau zu erhalten war. Die bei verschiedenen Wellenlängen gemessene Absorption passt am besten für den Wert:

$$pK_{HZ} = 12,3 \pm 0,25. \quad (2)$$

b. Wenn in einem thermisch isolierten System (Kalorimeter) eine Lösung von KOH zu derjenigen des Trikaliums Salzes der DCTA hinzugefügt wird, so beobachtet man einen Temperaturanstieg. Ein kleiner Teil davon wird durch die Verdünnung der KOH bewirkt. Der Hauptteil Q der entstehenden Wärme, den man durch Abzug der gesondert ermittelten Verdünnungswärme erhält, stammt von dem sich abspielenden Vorgang (III):



In der Fig. 2 ist Q als Funktion des pH-Wertes der entstehenden Mischung aufgetragen worden. Die dabei entstandene Kurve zeigt, dass man bis gegen pH 14 gehen muss, um die maximal mögliche Wärmeentwicklung zu bekommen, d. h. um alles eingesetzte HL^{3-} nach (III) zu deprotonieren. Aus diesem Maximalwert

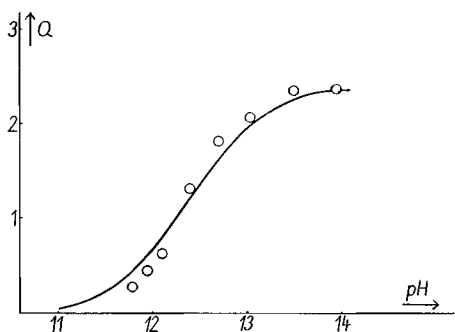


Fig. 2. Q in cal als Funktion von pH

von Q und der verwendeten Molzahl der DCTA findet man die Reaktionsenthalpie ΔH_{III} . Für die Wärmeentwicklung bei unvollständigem Umsatz gilt:

$$Q = \frac{v}{1000} \cdot [L] \cdot \Delta H_{III}, \quad (3)$$

wobei $[L]$ die entstehende Konzentration des deprotonierten Liganden und v das Lösungsvolumen (50 ml) bedeutet. Mit Hilfe der Totalkonzentration der DCTA ($= 6 \cdot 10^{-3}$):

$$[L]_t = [HL] + [L] \quad (4)$$

findet man auch die Konzentration $[HL]$, und die Kombination von $[L]$ mit der zugesetzten Menge KOH liefert $[OH]$, womit auch $[H]$ und nach (1) pK_{HL} bekannt werden. Derart ist der Wert 12,4 erhalten worden. Als Mittel des optisch und kalorimetrisch erhaltenen Resultates ergibt sich:

$$pK_{HZ} = 12,35 \pm 0,2. \quad (5)$$

Dieser Wert ist um 0,65 log. Einheit grösser als der früher angenommene Wert, so dass die früher mitgeteilten Stabilitätskonstanten der DCTA-Komplexe um diesen

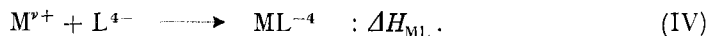
Betrag zu korrigieren sind. Das führt zu den Zahlen der Tabelle 1. Die Absolutbeträge sind immer noch mit einem Fehler von $\pm 0,2$ Einheit behaftet, während die Differenzen (der Log. des Verhältnisses der Stabilitätskonstanten zweier Komplexe) viel genauer sind (etwa $\pm 0,05$ Einheit).

Tabelle 1. *Logarithmen der Bildungskonstanten der Metallkomplexe von trans-1,2-Diaminocyclohexan-tetracetat bei 20° und der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ (KNO_3)⁴⁾*

H ⁺	12,35	Hg ²⁺	24,95	Nd ³⁺	18,33
Ca ²⁺	13,15	Cd ²⁺	19,88	Sm ³⁺	19,03
Ba ²⁺	8,64	Pb ²⁺	20,33	Eu ³⁺	19,27
Sr ²⁺	10,54	Vo ²⁺	20,05	Gd ³⁺	19,42
Mg ²⁺	10,97	Al ³⁺	18,28	Tb ³⁺	20,15
Mn ²⁺	17,43	Ga ³⁺	23,56	Dy ³⁺	20,34
Co ²⁺	19,57	Y ³⁺	19,80	Er ³⁺	21,33
Cu ²⁺	21,95	La ³⁺	16,91	Tm ³⁺	21,61
Zn ²⁺	19,32	Ce ³⁺	17,41	Yb ³⁺	21,77
		Pr ³⁺	17,96	Lu ³⁺	22,16

B. *Die kalorimetrische Enthalpie-Bestimmung.* Thermostatierte Lösungen vom Nitrat des zu untersuchenden Metalls und vom Tetrakaliumsalz des Komplexbildners (d. h. die Tetraessigsäure mit 4 Mol. KOH versetzt) wurden im Kalorimetergefäß gemischt und aus der dabei eintretenden Temperaturerhöhung die gebildete Wärmemenge berechnet. Die Ausgangslösungen enthielten zudem so viel KNO_3 , dass die Mischung die ionale Stärke $\mu = 0,1$ erhielt. Das Medium, in welchem die kalorimetrischen Messungen ausgeführt wurden, ist somit identisch mit demjenigen, welches für die Ermittlung der Stabilitätskonstanten der Komplexe diente. KNO_3 als Trägerelektrolyt ist zudem deshalb günstig, weil eine Komplexbildung des K^+ mit dem Liganden und des NO_3^- mit dem Metall-Ion nicht berücksichtigt werden muss. Ein Natriumsalz wäre in dieser Beziehung weniger günstig, da EDTA und DCTA in erheblichem Ausmass Natriumkomplexe bilden. Als Anion des Trägerelektrolyten und des eingesetzten Metallsalzes war Cl^- und insbesondere SO_4^{2-} zu vermeiden, da fast alle mehrwertigen Metall-Ionen lose Sulfatkomplexe bilden. Mit NO_3^- bilden hingegen von den untersuchten Metallen nur Pb^{2+} und La^{3+} schwache Assoziate.

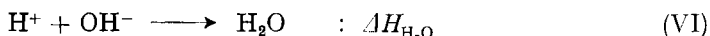
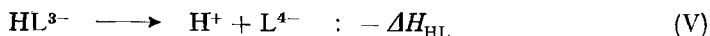
Von der zunächst experimentell festgestellten, beim Mischprozess entwickelten Wärmemenge, sind vorerst die Verdünnungswärmen in Abzug zu bringen, d. h. die sich separat beim Verdünnen der Metallsalzlösung und der Lösung des Komplexbildners mit dem Lösungsmittel (nur den Trägerelektrolyten KNO_3 enthaltend) auf das Volumen der endgültigen Mischung ergebenden, kleinen Wärmeeffekte. Die derart korrigierte Grösse Q ist aber nicht allein auf den Vorgang (IV) zurückzuführen:



Die Tetrakaliumsalze $\{K_4L\}$ sind in Lösung hydrolysiert; sie enthalten also den Komplexbildner nicht nur in Form von L^{4-} , sondern es ist auch das Ion HL^{3-} vor-

⁴⁾ Der Wert für den Strontiumkomplex ist in der Arbeit des Zitates ²⁾ nicht aufgeführt. Er wurde gesondert, in der in Zitat ¹⁾ angegebenen Weise, pH-metrisch ermittelt.

handen, bei der DCTA sogar vorwiegend. Zudem enthält die Lösung eine zu HL^{3-} -äquivalente Menge OH^- , so dass beim Zugeben der zu der Summe von HL^{3-} und L^{4-} ($= [L]_t$) äquivalenten Menge des Metalls eine praktisch neutrale Lösung resultiert, die neben K^+ und NO_3^- nur noch den Komplex ML^{v-4} enthält. Neben (IV) spielen sich deshalb noch die Vorgänge (V) und (VI) ab:



ΔH_{ML} bedeutet die gesuchte Bildungsenthalpie des Komplexes ML^{v-4} , ΔH_{H_2O} die Neutralisationsenthalpie einer starken Säure mit Alkalihydroxid und ΔH_{HL} ist die Bildungsenthalpie von HL^{3-} . Die Differenz zwischen den zwei letzten Grössen ist identisch mit der Reaktionsenthalpie des Vorganges III, deren Bestimmung – für den Fall der DCTA – im Abschnitt A besprochen worden ist:

$$\Delta H_{III} = \Delta H_{H_2O} - \Delta H_{HL} \quad (6)$$

Für die entwickelte (korr. mit den Verdünnungswärmen) Wärmemenge erhalten wir schliesslich:

$$Q = \frac{v \cdot c}{1000} (\Delta H_{ML} + \gamma [\Delta H_{H_2O} - \Delta H_{HL}]) \quad (7)$$

c bedeutet die Totalkonzentration $[M]_t = [L]_t$ in der fertigen Mischung und wurde meistens zu $6 \cdot 10^{-3}$ gewählt (für Erdalkali-Ionen und La^{3+} das doppelte dieses Betrages); v ist das Volumen

Tabelle 2. Reaktionsenthalpien ΔH_{ML} des Vorganges $M^{v+} + L^{4-} \rightarrow ML^{v-4}$ in Kcal/Mol bei 20° und der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ (KNO_3)

	DCTA	EDTA	Literaturwerte für EDTA-Komplexe		ΔH von $M^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow MSO_4$
			CHARLES ⁵⁾	STAVELEY & Mitarb. ⁶⁾⁷⁾	
H_2L^2)	- 2,06	- 4,34		- 4,39 Metall eingesetzt als:	
HL	- 6,65	- 5,67		- 5,69	
CaL	- 3,70	- 6,55	- 6,5	- 6,45 Chlorid	
BaL	+ 0,33	- 4,93	- 5,3	- 4,83 Chlorid	
SrL	- 0,74	- 4,08	- 4,2	- 4,11 Nitrat	
MgL	+ 3,80	+ 3,49	+ 3,1	+ 3,14 Sulfat	+ 4,55
CuL	- 6,07	- 8,15	- 8,4	- 8,67 Sulfat	
ZnL	- 1,94	- 4,85	- 4,9	- 5,61 Sulfat	+ 4,01
CoL	- 2,80	- 4,20	- 4,4		
CdL	- 7,40	- 9,05	- 9,3	- 10,08 Sulfat	
MnL	- 4,14	- 4,56	- 5,45		
NiL	- 5,37	- 7,55	- 7,8	- 8,35 Sulfat	+ 3,31
PbL	- 11,36	- 13,20	- 13,4	- 14,08 Perchlorat	
HgL	- 16,60	- 18,90			
LaL	+ 1,60	- 2,80			

a) ΔH von $H^+ + HL^{3-} \rightarrow H_2L^{2-}$

5) R. G. CHARLES, J. Amer. chem. Soc. 76, 5854 (1954).

6) R. A. CARE & L. A. K. STAVELEY, J. chem. Soc. 1956, 4571.

7) L. A. K. STAVELEY & T. RANDALL, Discuss. Faraday Soc. 26, 157 (1958).

der fertigen Mischung, welches stets 50 ml betragen hat. γ ist der Hydrolysegrad des Tetrakaliumsalzes und hat die Bedeutung des Konzentrationsverhältnisses: $\gamma = [\text{HL}]/[\text{L}]_4$ in der Lösung von $\{\text{K}_4\text{L}\}$ der molaren Konzentration c ; er kann mit Hilfe von pK_{HL} (Gleichung 1) und den Beziehungen: $[\text{HL}] + [\text{L}] = c$, $[\text{HL}] = [\text{OH}]$, $[\text{H}] \cdot [\text{OH}] = K_w$ berechnet werden.

Durch Einsetzen von γ in (7) wird dann ΔH_{ML} gefunden. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Von den Bildungsenthalpien der EDTA-Komplexe finden sich schon Daten in der Literatur, die ebenfalls in Tabelle 2 aufgenommen worden sind. Insbesondere ist ein Vergleich unserer Resultate mit den neuern, mit grösserer Genauigkeit angegebenen Werten von CARE & STAVELEY⁶⁾, sowie STAVELEY & RANDALL⁷⁾ interessant. Die Übereinstimmung ist bei H_2L^{2-} und HL^{3-} ausgezeichnet, bei CaL^{2-} , BaL^{2-} , SrL^{2-} befriedigend, während bei den Komplexen der übrigen der untersuchten Metalle zum Teil erhebliche Abweichungen zu verzeichnen sind. Diese dürften vor allem davon herrühren, dass CARE & STAVELEY die Metalle als Sulfate eingesetzt haben. Wie oben vermerkt, sind dann in der Metallsalz-Lösung vor dem Vermischen mit der EDTA-Lösung Sulfatkomplexe vorhanden, so dass die Komplexe ML^{2-} aus diesen entstehen. Zum Vergleich mit unseren Befunden müsste man die Bildungskonstanten und Bildungsenthalpien dieser Sulfatkomplexe kennen. Für die Addukte MgSO_4 , ZnSO_4 und NiSO_4 haben NAIR & NANCOLLAS⁸⁾ die Bildungsenthalpien gemessen, und ihre Resultate sind ebenfalls in Tabelle 2 verzeichnet (letzte Kolonne). Man beachte, dass es sich um positive Werte handelt; die Bildung des Adduktes MSO_4 ist also endotherm und sein Zerfall in $\text{M}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ exotherm, so dass mehr Wärme entstehen muss, wenn der EDTA-Komplex ML^{2-} ausgehend von MSO_4 erzeugt wird, gegenüber der Bildung ausgehend vom freien Aquo-Ion M^{2+} . In der Tat finden CARE & STAVELEY in allen Fällen negativere H_{ML} -Werte als wir, wo sie das Metall als Sulfat eingesetzt haben. Ferner haben diese Autoren ihre Metallsalz-Lösungen angesäuert, um eine Hydrolyse zu vermeiden, und mussten dann natürlich der EDTA-Lösung die zur Neutralisation der überschüssigen Säure notwendige Menge Alkalihydroxid zugeben. Die dabei entstandene Neutralisationswärme, die nachträglich in Abzug gebracht werden muss, macht bei CARE & STAVELEY einen erheblichen Teil der Gesamtwärme aus, und die Korrektur verschlechtert die Genauigkeit der erhaltenen Resultate für ΔH_{ML} . Im Gegensatz zu den englischen Autoren haben wir unseren Metallnitrat-Lösungen keine überschüssige Säure zugesetzt, denn man kann leicht zeigen, dass der Hydrolysegrad ($= [\text{MOH}]/[\text{M}]_t$) in solchen Lösungen weniger als 1% ausmacht. Einzig bei der Untersuchung des Quecksilberkomplexes musste der Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ etwas HNO_3 zugefügt werden, um die Bildung von HgOH^+ und $\text{Hg}(\text{OH})_2$ zu verhindern.

Beim Blei dürfte der Unterschied gegenüber dem Literaturwert darauf zurückzuführen sein, dass STAVELEY & Mitarb. das Perchlorat einsetzen, während wir vom Nitrat ausgegangen sind, denn es ist bekannt, dass Pb^{2+} Nitratkomplexe bildet. Es war aber richtig, auch dieses Metall im Nitratmedium zu untersuchen, in welchem früher auch die Gleichgewichte untersucht wurden.

Aus den Bildungskonstanten (Tabelle 1 und Zitat²⁾) berechnet sich die freie Enthalpie ΔG , und in Kombination mit den ΔH -Werten (Tabelle 2) findet man auch

⁸⁾ V. S. K. NAIR & G. H. NANCOLLAS, J. chem. Soc. 1958, 3706; 1959, 3934.

Tabelle 3. *Thermodynamische Daten der Reaktion $M^{v+} + L^{4-} \rightarrow ML^{v-4}$ bei 20° und der ionalen Stärke 0,1 (KNO_3)*

EDTA				DCTA				$\Delta S_{MZ} - \Delta S_{MY}$	
	$\log K$	ΔG in Kcal Mol ⁻¹	ΔH in Kcal Mol ⁻¹	ΔS in cal Mol ⁻¹ grad ⁻¹	$\log K$	ΔG in Kcal Mol ⁻¹	ΔH in Kcal Mol ⁻¹		ΔS in cal Mol ⁻¹ grad ⁻¹
HL ³⁻	10,26	-13,76	-5,67	27,6	12,35	-16,55	-6,65	33,9	6,3
H ₂ L ²⁻	6,16	-8,26	-4,34	13,4	6,12	-8,21	-2,06	21,1	7,7
CaL ²⁻	10,7	-14,35	-6,55	26,6	13,15	-17,63	-3,70	47,5	20,9
BaL ²⁻	7,76	-10,41	-4,93	18,7	8,64	-11,59	+0,33	40,9	22,2
SrL ²⁻	8,63	-11,57	-4,08	25,6	10,54	-14,13	-0,74	45,7	20,1
MgL ²⁻	8,69	-11,65	+3,49	51,0	10,97	-14,71	+3,80	63,1	12,1
CuL ²⁻	18,80	-25,21	-8,15	58,2	21,95	-29,43	-6,07	79,7	21,5
ZnL ²⁻	16,50	-22,13	-4,85	59,0	19,32	-25,91	-1,94	81,8	22,8
CoL ²⁻	16,31	-21,87	-4,20	60,3	19,57	-26,24	-2,80	80,0	19,7
CdL ²⁻	16,46	-22,07	-9,05	44,4	19,88	-26,66	-7,40	65,7	21,3
MnL ²⁻	13,80	-18,51	-4,56	47,6	17,43	-23,37	-4,14	65,60	18,0
NiL ²⁻	18,62	-24,97	-7,55	59,4	-	-	-5,37	-	-
PbL ²⁻	18,04	-24,19	-13,20	37,5	20,33	-27,26	-11,36	54,2	16,7
HgL ²⁻	21,80	-29,23	-18,90	35,5	24,95	-33,46	-16,60	59,0	23,5
LaL ⁻	15,50	-20,79	-2,80	61,4	16,91	-22,68	+1,60	82,8	21,4

die Bildungsentropie ΔS der Komplexe ML^{v-4} . Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Auf die Tatsache, dass die Komplexe der EDTA vor allem Entropie-stabilisiert sind, hat als erster CHARLES⁶⁾ hingewiesen. Sie kommt in Tabelle 3 sehr schön zum Ausdruck, wo es sogar Beispiele mit positivem ΔH gibt, was bedeutet, dass die Lösung sich bei der betreffenden Komplexbildung abkühlt. Die Komplexe der Tetraessigsäuren verdanken ihre grosse Stabilität in erster Linie einer ungewöhnlich grossen Bildungswahrscheinlichkeit, und nicht besonders starken Bindungen zwischen dem Metall und den Ligandatomen. Die hohen elektrischen Felder, welche von den getrennten Ionen M^{v+} und L^{4-} ausstrahlen, immobilisieren die Wassermolekeln in der Nachbarschaft, von denen dann bei der Assoziation der Ionen zum Komplex eine grosse Zahl frei beweglich werden. Die teilweise Kompensation der Ladungen bei der Komplexbildung hat dabei eine analoge Wirkung wie die Aufhebung des Magnetfeldes bei der magnetischen Kühlung.

Da dreiwertige Ionen mehr Lösungsmittel immobilisieren als zweiwertige, ist auch der Effekt der Ladungskompensation grösser, was eine grössere Reaktionsentropie bedingt. Bei Kationen derselben Ladung müssen die kleinen eine stärkere orientierende Wirkung auf das Lösungsmittel ausüben als die grossen. Wie es von STAVELEY & RANDALL⁷⁾ für die EDTA-Komplexe gezeigt wurde, besteht in der Tat eine Beziehung zwischen ΔS und dem Ionenradius, welche in Fig. 3 illustriert ist. Die Verhältnisse sind bei den EDTA- und den DCTA-Komplexen sehr ähnlich, indem man in beiden Fällen für die d^0 -Ionen einerseits und die Übergangsmetall-Ionen andererseits eine verschiedene Gerade bekommt, wenn ΔS gegen den reziproken Wert des Ionenradius aufgetragen wird. Für beide Komplexbildner liegt Mn^{2+} mit seiner gerade zur Hälfte aufgefüllten $3d$ -Schale weder auf der einen noch auf der andern dieser Linien.

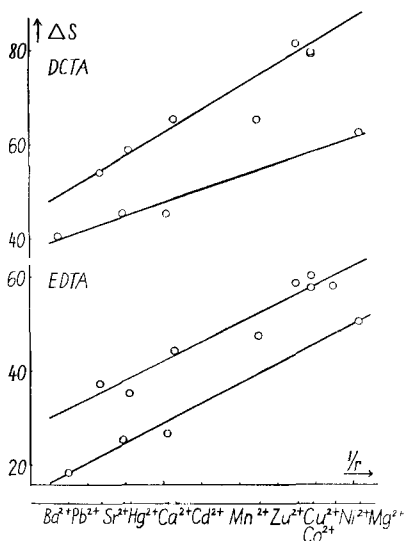
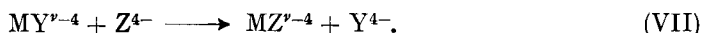


Fig. 3. Die Korrelation zwischen S_{ML} (in $\text{cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{grad}^{-1}$) und Ionenradius des entsprechenden Metall-Ions

Wie Tabelle 3 weiter zeigt, ist die Bildung des DCTA-Komplexes stets etwas weniger exotherm als die Bildung des entsprechenden EDTA-Komplexes. Die Ursache dürfte darin liegen, dass der starrer gebaute, cyclische Komplexbildner bei der Koordination der Ligandatome an das Metall-Ion sterisch stärker behindert ist, was auch verständlich macht, dass die Differenz $\Delta H_{MZ} - \Delta H_{MY}$ bei grossen Metall-Ionen (La^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) besonders gross ist. Die destabilisierende Wirkung des weniger negativen ΔH bei DCTA wird aber durch das positivere Entropieglied weit überkompensiert, so dass die Stabilitätskonstanten von MZ^{n-4} durchwegs grösser sind als diejenigen von MY^{n-4} . Da das nichtkoordinierte Anion der EDTA beweglicher ist als dasjenige der DCTA, ist es begreiflich, dass ΔS_{MZ} grösser ist als ΔS_{MY} ; die Differenz von etwa 20 Entropie-Einheiten ist aber derart gross, dass sie nicht allein mit dem Unterschied der beiden Komplexbildner in bezug auf Beweglichkeit erklärt werden kann. Das Anion Y^{4-} wird von der hier vorhandenen freien Drehbarkeit im Molekelteil >N-C-C-N< wegen der sich abstossenden negativen Ladungen auf den Carboxylatgruppen ohnehin nicht viel Gebrauch machen können. Es muss vielmehr so sein, dass bei der Bildung des Komplexes MZ^{n-4} eine grössere Anzahl von Wassermolekeln frei beweglich wird als bei der Bildung von MY^{n-4} . Auch das ist aber verständlich, denn die negativen Carboxylgruppen können sich im Anion der DCTA nicht so weit voneinander entfernen wie im Anion der EDTA. Der Cyclohexanring muss vielmehr eine Zusammendrängung der peripher abstoehenden Acetatgruppen bewirken, so dass die negative Ladung beim Anion Z^{4-} auf einem kleineren Raum lokalisiert ist als bei Y^{4-} , was aber eine grössere Feldstärke und eine weitergehende Immobilisierung des Lösungsmittels bewirkt. Wenn es nun zur Assoziation von M^{n+} und L^{4-} kommt, so muss bei der dabei stattfindenden

Kompensation der Ladungen bei der Bildung von MZ^{v-4} eine grössere Zahl von Wassermolekeln frei beweglich werden, was die positivere Reaktionsentropie erklärt.

Die Differenz $\Delta S_{MZ} - \Delta S_{MY}$ entspricht der Reaktionsentropie des Vorganges (VII):



Die Ladungsverteilung in den Komplexen MY^{v-4} und MZ^{v-4} dürfte weitgehend identisch sein, so dass vermutet werden kann, dass die Differenz der Standardentropien der beiden Komplex-Ionen $S_{MZ} - S_{MY}$ bei den verschiedenen Metallen M immer etwa gleich gross sein wird. Damit wird aber auch die Differenz $\Delta S_{MZ} - \Delta S_{MY}$ weitgehend unabhängig vom Metall, und die letzte Kolonne der Tabelle 3 zeigt, dass dem in der Tat so ist. Die Differenz, d. h. die Reaktionsentropie von (VII), ist deshalb positiv, weil das Anion der DCTA stärker «ordnungsproduzierend» auf das Lösungsmittel wirkt als das Anion der EDTA.

Aus der Tabelle 3 entnehmen wir, dass die Differenz ($\Delta S_{MZ} - \Delta S_{MY}$) zwischen 20 und 23 Entropieeinheiten beträgt. Bei Mn^{2+} und Pb^{2+} ist der Wert etwas kleiner und einzig Mg^{2+} fällt stark aus der Reihe. Wahrscheinlich hängt das damit zusammen, dass das kleine Magnesium-Ion nicht alle 4 Carboxylate koordiniert, worauf auch andere Erscheinungen hindeuten. Die «ordnungsproduzierende» Wirkung der Anionen L^{4-} wird durch Mg^{2+} weniger herabgesetzt als durch andere Metalle, weil die Komplexbildner sich nicht «sexadentate» anlagern. Diese Herabsetzung ist bei der Anlagerung von H^+ noch geringer, weil sich das Proton an die N-Atome anlagert⁹⁾, was wiederum in der Kleinheit der Differenzen ($\Delta S_{HZ} - \Delta S_{HY}$) und ($\Delta S_{H_{4Z}} - \Delta S_{H_{4Y}}$) deutlich zum Ausdruck kommt.

Der Befund, dass die Grösse ($\Delta S_{MZ} - \Delta S_{MY}$) weitgehend unabhängig vom Metall-Ion ist, hat zur Konsequenz, dass sich Unregelmässigkeiten in der Differenz ($\Delta G_{MZ} - \Delta G_{MY}$) in der Differenz ($\Delta H_{MZ} - \Delta H_{MY}$) widerspiegeln müssen. Wenn wir etwa die Calcium- und Barium-Komplexe vergleichen, so finden wir, dass BaZ^{2-} nur um 0,9 log. Einheit in den Konstanten K stabiler ist als BaY^{2-} , während CaZ^{2-} um 2,5 stabiler ist als CaY^{2-} . Das ist deshalb so, weil die Bildung von BaZ^{2-} um über 5 Kcal weniger exotherm ist als BaY^{2-} , während die Differenz ($\Delta H_{CaZ} - \Delta H_{CaY}$) nur 2,9 Kcal ausmacht.

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH sei für das entgegengebrachte Interesse und die Hilfe bei der Vorbereitung des Manuskriptes bestens gedankt. Die Diplomanden E. SCHMID, M. VETTER, J. L. CLARET haben experimentell mitgearbeitet und mit grosser Sorgfalt und Geduld die kalorimetrischen Messungen ausgeführt.

SUMMARY

The enthalpy changes involved in the formation of the proton and the metal complexes of ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetate ion and *trans*-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetate ion have been determined using a direct calorimetric method.

These values have been used for the calculation of the corresponding entropy changes. From the thermodynamic functions given in Table 3 it is evident that the entropy change is primarily responsible for the considerable free energy change

⁹⁾ K. NAKAMOTO, Y. MORIMOTO & A. E. MARTELL, J. Amer. chem. Soc. 85, 309 (1963); D. T. SAWYER & J. E. TACKETT, *ibid.* 85, 314 (1963).

on chelation. The complex formation with *trans*-1,2-diaminocyclohexane-tetraacetate ion as ligand is accompanied with a greater change in entropy and a more positive change in enthalpy than with ethylenediamine-tetraacetate ion.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

210. Dimethylformamid-Solvate von Metallperchloraten

von **W. Schneider**

(7. VI. 63)

Dimethylformamid (DMF) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für eine ganze Reihe von Metallsalzen¹⁾. Hohe Löslichkeit stellt sich ein, wenn beispielsweise das Kation ein grosses, das Anion ein kleines Verhältnis von Ladung zu Ionenradius besitzt. So ergeben sich für die Iodide der seltenen Erden bei 25° Sättigungskonzentrationen von ca. 0,5 FG/l²⁾. Hydratisierte und wasserfreie Perchlorate einer ganzen Reihe von Metallen lösen sich ebenfalls spielend in Dimethylformamid, und die Metall-Ionen enthalten in der ersten Koordinationssphäre ausschliesslich Solvenspartikeln als Liganden. Dies geht schon aus der Zusammensetzung von festen Solvaten hervor, von denen wir eine Anzahl dargestellt haben. Tabelle 1 gibt Zusammensetzung und Analysendaten für Verbindungen, die alle ausgehend von wässrigen Lösungen bzw. Hydraten der Metallperchlorate erhalten worden sind.

Tabelle 1. *Zusammensetzung und Analysendaten kristalliner DMF-Solvate von Metallperchloraten*

Solvat	Metall- und Stickstoff-Gehalt (in Proz.)			
	M		N	
	gef.	ber.	gef.	ber.
Cr (ClO ₄) ₃ , 6DMF	6,47	6,59	10,5	10,65
Mn(ClO ₄) ₂ , 6DMF	8,95	8,82	12,3	12,14
Fe (ClO ₄) ₃ , 6DMF	7,00	7,04	10,4	10,60
Co (ClO ₄) ₂ , 6DMF	8,36	8,46	12,0	12,07
Ni (ClO ₄) ₂ , 6DMF	8,37	8,43	12,0	12,07
Cu (ClO ₄) ₂ , 4DMF	11,43	11,45	10,0	10,10
Zn (ClO ₄) ₂ , 6DMF	9,20	9,30	11,9	11,96
Be (ClO ₄) ₂ , 4DMF (Cl:	14,2	14,19)	11,04	11,16
Al (ClO ₄) ₃ , 6DMF	3,48	3,51	11,0	11,01
Ga (ClO ₄) ₃ , 6DMF	8,57	8,65	10,6	10,50

¹⁾ Qualitative Angaben für Perchlorate der ersten Übergangsreihe: R. T. PFLAUM & A. I. POPOV, *Analyt. chim. Acta* **73**, 165 (1955); für Halogenide derselben Metalle: L. I. KATZIN, *J. chem. Physics* **36**, 3034 (1962); für Halogenide und Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle: G. H. BROWN & R. AL-URFALI, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2113 (1958). Quantitative Angaben für MgCl₂: D. COOK, *Canad. J. Chemistry* **38**, 2143 (1960); für MgCl₂ und MgBr₂ bei variablem Wassergehalt: H. J. BITTRICH, W. GAUBE & R. LANDSBERG, *J. prakt. Chem.* **72**, 198 (1961).

²⁾ T. MOELLER & V. GALASYN, *J. inorg. nucl. Chemistry* **72**, 259 (1960).