

## 196. Komplexe XXXVI. Reaktionsenthalpie und -entropie bei der Bildung der Metallkomplexe der höheren EDTA-Homologen

von G. Anderegg

(28. VII. 64)

Bekanntlich sind die Metallkomplexe polyfunktioneller Liganden wesentlich stabiler als diejenigen der einfachen Liganden. Durch geeignete Verknüpfung der einfachen Ligandatome mit Alkylketten und dem Ziel, das Entstehen von Chelat-Fünfringen bei der Komplexbildung zu ermöglichen, wurden in den letzten 20 Jahren neue Komplexbildner synthetisiert. Diese Verbindungen sind oft in der Lage, alle Koordinationsstellen des Metallions zu sättigen, wodurch sehr stabile 1:1-Komplexe entstehen.

Die Differenz in log-Einheiten zwischen der Komplexstabilität des polyfunktionellen und des einfachen Liganden wird Chelateffekt (= Chel) [1]<sup>1)</sup> genannt: diese Grösse ist ein Mass für die Stabilitätserhöhung, wenn bei der Komplexbildung Ringe entstehen, und beträgt im Falle des 1:1-Komplexes M(en) mit Äthylendiamin:

$$\text{Chel} = \log [\text{M(en)}]/[\text{M}] [\text{en}] - \log [\text{M}(\text{NH}_3)_2]/[\text{M}] [\text{NH}_3]^2. \quad (1)$$

Bei den 1:1-Komplexen ML des Äthylendiamin-tetraacetates und bei den 1:2-Komplexen M Im<sub>2</sub> vom Iminodiacetat-Ion entspricht die Differenz  $\text{Chel} = \log K_{\text{ML}} - \log \beta_2$  der logarithmischen Stabilitätserhöhung durch Verknüpfung der zwei Iminodiacetat-Reste mit einer Äthylkette.

Aus den bisher durchgeführten Messungen geht hervor, dass die Bildung eines Chelat-Fünfringes mit einem Chel von 2 bis 3 begleitet ist [1]. Ein Vergleich der Stabilitätskonstanten von EDTA und Im ergibt aber andere Resultate (Tabelle 1), da der

Tabelle 1. Der Chelateffekt bei den EDTA-Komplexen

	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>
log K <sub>M(EDTA)</sub>	8,7	10,7	8,6	7,8	14,0	14,2	16,3	18,6	18,8	16,3	18,0	16,5	15,5
log β <sub>2(Im)</sub>	4,3	3,7	2,9	1,9	7,1	10,1	12,3	14,3	16,7	12,6	9,5	10,2	9,7
Chel	4,4	7,0	5,7	5,9	6,9	4,1	4,0	4,3	2,1	3,7	8,5	6,3	5,8

Zur Schätzung der Stabilitätskonstante K<sub>2</sub> beim Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> und Mn<sup>2+</sup> mit Im wurde in Übereinstimmung mit den Werten für Fe<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> log K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> = 1,5 angenommen.

Chelateffekt bei einigen Metallkationen Werte zwischen 3 und 4 annimmt und bei anderen, wie Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> und La<sup>3+</sup>, noch viel grösser ist. Alle diese Kationen besitzen eine ausgesprochene Tendenz, Komplexe mit Sauerstoff als Liganden zu bilden. Ob diese Korrelation zufällig ist, wird weiter unten besprochen. Beim Mg<sup>2+</sup>, das auch zur obigen Liste gehören sollte, beträgt aber der Chelateffekt nur 4,4. Der kleine Ionenradius ist der Grund dieser Abweichung, denn es ist nicht genügend

1) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1814.



Tabelle 2. *Thermodynamische Daten der Komplexbildung mit Iminodiacetat-Ion bei 20° und einer ionalen Stärke 0,1 (KNO<sub>3</sub>)*

	1:1-Komplexe				1:2-Komplexe			
	log K <sub>1</sub>	$\Delta H_1$ in kcal Mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_1$ in kcal Mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_1$ in cal Mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>	log $\beta_2$	$\Delta H_2$ in kcal Mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_2$ in kcal Mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_2$ in cal Mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	9,45	-8,15	-12,67	15,4				
Ba <sup>2+</sup>	1,67	0,1	- 2,24	8,0				
Sr <sup>2+</sup>	2,23	0,1	- 2,99	10,5				
Ca <sup>2+</sup>	2,59	0,3	- 3,47	12,7				
Mg <sup>2+</sup>	2,94	2,94	- 3,94	23,5				
Fe <sup>2+</sup>	5,8				10,1			
Co <sup>2+</sup>	6,97	-2,14	- 9,35	24,6	12,31	- 6,0	-16,5	35,8
Ni <sup>2+</sup>	8,19	-5,05	-10,98	20,0	14,3	- 9,5	-19,2	33,1
Cu <sup>2+</sup>	10,63	-4,5	-14,25	33,3	16,68	-10,9	-22,4	39,2
Zn <sup>2+</sup>	7,27	-2,2	- 9,75	25,7	12,60	- 5,9	-16,9	37,5
Cd <sup>2+</sup>	5,73	-1,46	- 7,68	21,3	10,19	- 5,48	-13,66	27,9
Pb <sup>2+</sup>	7,45	-3,34	-10,0	22,7				
La <sup>3+</sup>	5,70	0,17	- 7,64	25,6	9,67	- 0,16	-12,95	43,6

In kleinerem Ausmass als bei EDTA [5] ist dort die Komplexbildung entropiebedingt. Die  $\Delta S_1$ -Werte der Erdalkalikomplexe entsprechen den Erwartungen, denn bei gleicher Ladung werden bei der Komplexbildung die kleineren Kationen mehr Wassermolekeln freisetzen, was eine Zunahme von  $\Delta S$  ergibt. Wie bei Nitrilotriacetat-Ion [6] sind die  $\Delta S_1$  des Cu<sup>2+</sup>- und Pb<sup>2+</sup>-Komplexes etwas grösser als die Korrelation zwischen Ionenradius und  $\Delta S_1$  (siehe Fig. 1) ergibt: wahrscheinlich haben die Metallionen in diesen Komplexen eine Koordinationszahl von 4, die Aquo-Ionen dagegen eine solche von 6. Bei der Komplexbildung werden dadurch mehr Wassermolekeln als bei den übrigen Metallionen freigesetzt, so dass  $\Delta S_1$  grösser wird. Wie schon bei NTA,

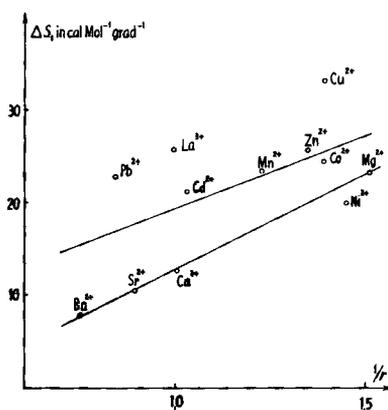


Fig. 1. Die Korrelation zwischen Bildungsentropie von M Im und Ionenradius des entsprechenden Metallions in Å

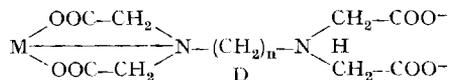
ist  $\Delta S_1$  beim  $\text{Ni}^{2+}$  um einige  $\text{cal Mol}^{-1} \text{grad}^{-1}$  kleiner als beim  $\text{Co}^{2+}$ . Die  $\Delta S_2$  sind für die vier Komplexe mit Kationen ähnlicher Ionenradien gleich gross. Die  $\Delta H_1$ -Werte folgen der IRVING-WILLIAMS-Reihe nicht.

Tabelle 3. Die  $pK_i$ -Werte von  $H_nL$ 

	Formel A						BATA	BSTA	EGTA
	n = 2	3	4	5	6	8			
$pK_1$	10,23	10,46	10,66	10,70	10,81	10,77	9,47	9,42	9,46
$pK_2$	6,16	8,02	9,05	9,52	9,79	9,91	8,84	8,47	8,85
$pK_3$	2,67	2,47	2,45	2,7	2,7	2,75	2,76	2,52	2,65
$pK_4$	2,0	1,88	1,9	2,3	2,2	2,0	1,8	1,8	2,0

Der Fehler für  $pK_1$  und  $pK_2$  beträgt 0,01; für  $pK_3$  und  $pK_4$  0,05 bis 0,1

Die  $pK$ -Werte der Tetrasäuren, die man durch Protonierung der Liganden erhält, sind in Tabelle 3 ersichtlich. Sie wurden bei der Auswertung der Titrationskurven und bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten verwendet. Tabelle 4 gibt Auskunft über die Lösungsstabilität der Komplexe  $ML$  und  $MHL$  der höheren Homologen von EDTA sowie die  $pK$ -Werte für den Hydrogenkomplex  $MHL$ . Besonders die Liganden mit einer langen Alkylkette sind befähigt, mit  $M$  auch 2:1-Komplexe  $M_2L$  zu bilden. Einige Angaben über deren Stabilität sind in Tabelle 5 zu finden. Die Stabilitätskonstanten der Hydrogenkomplexe  $MHL$  (siehe Tab. 4, Kolonnen 2–7) ändern mit  $n$ , der Anzahl Methylengruppen der Alkylketten, praktisch nicht. Dies ist zu erwarten, wenn  $MHL$  folgende Struktur besitzt:



Die Stabilitätskonstanten entsprechen deshalb denjenigen einer substituierten Imidodessigsäure gleicher Acidität wie  $H_2L$ . Das  $pK$  von  $H_2L$  und somit  $K_{MHL}$  nimmt mit  $n$  leicht zu. Bei den EDTA-Komplexen sitzt dagegen oft das Proton an einer Carboxylatgruppe [7], weil der zweite Stickstoff das Metallion gegenüber dem Proton bevorzugt. Die entsprechenden Konstanten sind deshalb etwas grösser als für  $n > 2$ . Bei den höheren Homologen der EDTA sind die  $pK$ -Werte so hoch, dass es sich kaum um den  $pK$ -Wert einer Carboxylatgruppe handeln kann und das Proton auf einem Stickstoff sitzen muss. Ein Vergleich der Zahlen des Bleis deutet darauf hin, dass für  $n > 4$  die Deprotonierung von  $MHL$  wie folgt vor sich geht:

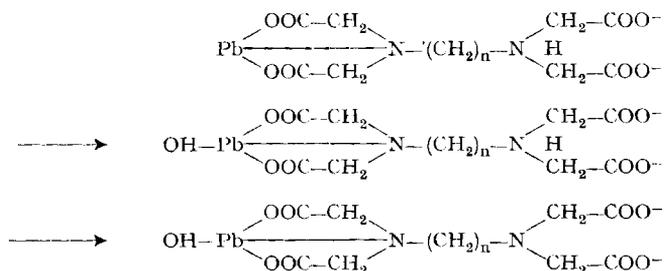


Tabelle 4. Stabilitätskonstanten der Hydrogenkomplexe  $MHL$ :  $\log K_{MHL} = \log \frac{[MHL][M][HL]}{[ML][M][L]}$ , der Komplexe  $ML$ :  $\log K_{ML} = \frac{[ML][M][L]}{[ML][L]}$ , und die  $pK$ -Werte von  $MHL$ , gültig bei 20° und einer ionalen Stärke 0,1 ( $KNO_3$ )



	$\log K_{MHL}$								$\log K_{ML}$								pK von MHL							
	n=2	3	4	5	6	8			n=2	3	4	5	6	8			n=2	3	4	5	6	8		
Mg <sup>2+</sup>	2,28	3,05	3,50	3,6	3,66	3,66	8,69	6,21	6,22	5,2	4,8	4,8	4,8	4,8	3,9	7,3	7,93	9,0	9,6	9,6	9,6			
Ca <sup>2+</sup>	3,51	3,16	3,67	3,6	3,7	3,7	10,7	7,28	5,66	5,2	4,6	4,6	4,6	4,6	3,1	6,34	8,68	9,2	10,0	10,0	10,0			
Mn <sup>2+</sup>	6,9	4,82	5,45	5,6	5,69	5,7	14,04	9,99	9,53	8,7	9,03	9,0	9,0	9,0	3,1	5,3	6,6	7,6	7,5	7,5	7,5			
Fe <sup>2+</sup>	6,86	6,3	-	~6,4	~6,6	6,71	14,2	13,42	13,27	~10,8	~11,0	10,96	10,96	10,96	2,8	3,34	-	~6,3	~6,5	6,52	6,52			
Co <sup>2+</sup>	9,15	7,4	-	7,94	7,92	7,99	16,31	15,55	15,66	13,38	13,05	12,91	12,91	12,91	3,0	2,4	-	5,26	5,68	5,85	5,85			
Ni <sup>2+</sup>	11,56	9,9	-	9,0	9,16	9,16	18,62	18,15	17,36	13,9	13,82	13,62	13,62	13,62	3,2	2,2	-	5,8	6,15	6,31	6,31			
Cu <sup>2+</sup>	11,54	10,7	10,86	11,35	-	11,51	18,80	18,92	17,33	16,24	-*)	15,8	15,8	15,8	3,0	2,2	4,19	5,81	-	6,47	6,47			
Zn <sup>2+</sup>	9,0	7,3	7,45	7,8	8,15	8,28	16,26	15,26	15,01	12,67	12,68	12,66	12,66	12,66	3,0	2,5	3,1	5,85	6,3	6,4	6,4			
Cd <sup>2+</sup>	9,1	6,5	6,83	6,9	6,99	7,02	16,46	13,90	12,02	11,6	11,9	11,99	11,99	11,99	2,9	3,06	5,5	6,0	5,9	5,8	5,8			
Pb <sup>2+</sup>	10,61	7,18	7,50	7,83	8,24	8,26	18,04	13,78	10,53	-	-	-	-	-	2,8	3,86	7,63	8,46	8,66	8,57	8,57			
Hg <sup>2+</sup>	14,6	13,46	-	-	-	-	21,8	19,9	20,99	-	21,58	21,83	21,83	21,83	3,1	4,0	-	-	-	-	-			
La <sup>3+</sup>	-	5,44	6,17	-	-	-	15,5	11,23	9,13	-	-	-	-	-	2	4,67	7,7	-	-	-	-			

\*) HDTA bildet mit Cu<sup>2+</sup> polynucleare Komplexe

Dafür spricht nicht nur die Auswertung der Titrationskurve, sondern auch die folgenden Tatsachen:

a) der 1:1-Iminodiacetat-Komplex des Bleis nimmt bei pH 9 ein OH auf.

b) Die alkalimetrische Titration von PbHL in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  zeigt deutlich den Verlust von 2 Protonen.

Deshalb sind für  $n > 4$  in Tabelle 4 keine  $K_{\text{pBL}}$ -Werte angegeben worden.

Gemäss der angegebenen Struktur für MHL sind auch 2:1-Komplexe  $\text{M}_2\text{L}$  zu erwarten. Wie in Tabelle 5 ersichtlich ist, sind diese ab  $n = 5$  sehr stabil. Sie entsprechen in ihrer Stabilität etwa einem Komplex mit Iminodiessigsäure [8] entsprechender Acidität. Der Komplex ML bindet andere Metallionen etwa so stark wie  $\text{R-N}=(\text{CH}_2\text{-COO}^-)_2$  ( $= \text{L}^*$ ), dessen Stickstoff durch den Substituenten R auf den pK-Wert von MHL acidifiziert worden ist. Dies gilt speziell beim Nickel, wo die Werte

Tabelle 5. *Logarithmus der Stabilitätskonstanten einiger 1:2-Komplexe*

	n = 4	6	8	EGTA	log $K_{\text{ML}^*}$ (siehe Text)		
					6	8	EGTA
$\text{Ca}^{2+}$	1,42						
$\text{Mn}^{2+}$	1,82						
$\text{Co}^{2+}$		2,9	3,4	3,3	3,6	3,8	3,1
$\text{Ni}^{2+}$		4,5	4,9	4,9	4,6	5,0	4,3
$\text{Zn}^{2+}$		3,7	4,1	3,3	4,4	4,5	3,2
$\text{Cd}^{2+}$	2,2	2,2	2,4		3,1	3,0	
$\text{Pb}^{2+}$				4,6			3,7

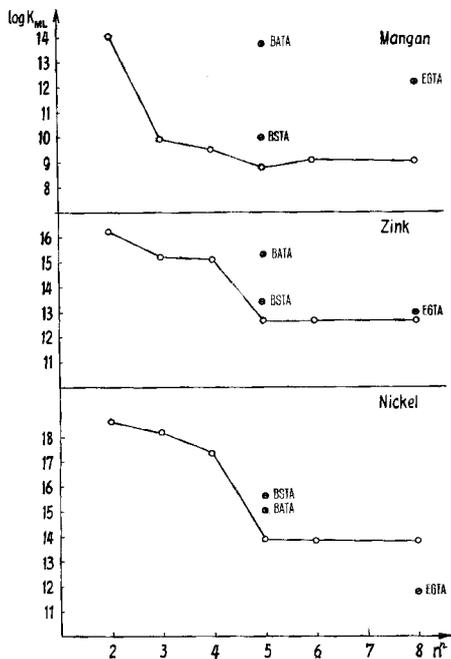


Fig. 2. Die Komplexstabilität als Funktion der Ringgrösse  $n + 3$

- Liganden Formel A
- BATA
- ⊖ BSTA
- ⊙ EGTA

der Konstanten  $K_{M_2L}$  ( $= [M_2L]/[M][ML]$ ) und  $K_{ML^*}$  ( $= [ML^*]/[M][L^*]$ ) praktisch gleich gross sind (siehe Tabelle 5), womit eine sehr lockere Bindung in ML mit dem zweiten Iminodiacetat-Rest angenommen werden muss. Zur Öffnung dieses Chelatringes braucht es praktisch keine Energie.

Mit zunehmender Gliederzahl  $n$  der Methylenkette nimmt die Stabilitätskonstante der ML-Komplexe sehr rasch, aber nicht bei allen gleichmässig ab (siehe Fig. 2).  $\log K_{ML}$  sinkt sehr rasch zwischen  $n = 2$  und  $4$  bei den Metallkationen wie  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $La^{3+}$  und  $Pb^{2+}$ , die EDTA-Komplexe mit einem besonders grossen Chelateffekt bilden. Bei den anderen Metallionen (siehe Fig. 2) sinkt die Konstante dagegen hauptsächlich zwischen  $n = 4$  und  $5$ . Eine Ausnahme bildet  $Cu^{2+}$ , dessen Konstante  $K_{CuL}$  um den Faktor  $10^{1.6}$  beim Übergang  $n = 3$  zu  $n = 4$  kleiner wird. In Tab. 6 sind die thermodynamischen Daten der Bildungsreaktion von ML angegeben. Zu deren Berechnung sind auch die Reaktionsenthalpien bei der Bildung von HL und  $H_2L$  (siehe Tab. 7) nötig. Es fehlen auch hier einige Zahlen: beim  $La^{3+}$  können wegen Hydrolyse des Komplexes bei  $n > 4$  keine quantitativen Angaben gemacht werden; beim  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  sind die Stabilitätskonstanten bei den Liganden mit mehr als vier Methylengruppen klein und somit mit grossem Fehler behaftet; zudem enthält die Gleichgewichtsmischung stets erhebliche Mengen an MHL,  $M_2L$ , HL und L, was die genaue Ermittlung der Bildungswärme verunmöglicht.

Aus den erhaltenen Werten erkennt man sofort, dass bei jedem Metallion die Komplexbildung mit EDTA, TMTA und TETA mit einem gleich grossen  $\Delta S$ , aber nicht  $\Delta H$ , begleitet ist (siehe Fig. 3 und 4). Die grösste Zunahme der Bildungsenthalpie ist

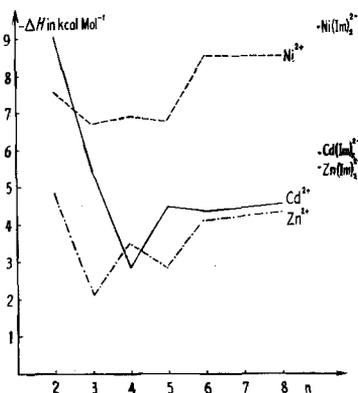


Fig. 3. Die Bildungsenthalpie als Funktion der Ringgrösse  $n + 3$

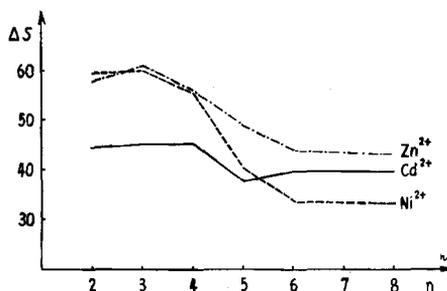


Fig. 4. Die Bildungsentropie als Funktion der Ringgrösse  $n + 3$

bei den  $Ca^{2+}$ -,  $Mg^{2+}$ -,  $Mn^{2+}$ -,  $Cd^{2+}$ -,  $Pb^{2+}$ - und  $La^{3+}$ -Komplexen festzustellen. Nur bei den  $La^{3+}$ - und  $Pb^{2+}$ -TETA-Komplexen ist noch eine  $\Delta S$ -Abnahme zu verzeichnen, vermutlich als Folge der Abnahme der am Metallion gebundenen Ligandatome des Komplexbildners. Dafür sprechen auch die höheren pK-Werte von MHL (siehe Tab. 4). In gleicher Weise erklären sich die Änderungen in  $\Delta S$  bei der Bildung der Komplexe mit PETA, HDTA und ODTA. Dies steht auch im Einklang mit der gefun-

Tabelle 6. *Thermoodynamische Daten der Reaktion  $M + L \rightarrow ML$  bei 20° und einer ionalen Stärke 0,1 (KNO<sub>3</sub>) mit  $(-OOC-CH_2)_2N-(CH_2)_n-N-(CH_2)_2N-(CH_2-COO^-)_2$  als Liganden*

	$\Delta H$ in kcal Mol <sup>-1</sup>								$\Delta S$ in cal Mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>							
	n = 2	3	4	5	6	8	8	8	n = 2	3	4	5	6	8		
Mg <sup>2+</sup>	3,49	9,09	8,5	-	-	-	-	-	51,0	59,0	54,0	-	-	-		
Ca <sup>2+</sup>	- 6,55	- 1,74	- 0,9	-	-	-	-	-	26,6	27,4	29,7	-	-	-		
Mn <sup>2+</sup>	- 4,56	- 0,72	3,41	0,9	0,87	0,5	0,5	0,5	46,6	52,9	55,2	43,0	44,2	42,8		
Co <sup>2+</sup>	- 4,2	- 2,6	- 1,6	- 3,1	- 4,56	- 4,76	- 4,76	- 4,76	60,3	62,2	66,3	50,7	44,1	42,7		
Ni <sup>2+</sup>	- 7,55	- 6,66	- 6,95	- 6,7	- 8,5	- 8,5	- 8,5	- 8,5	59,4	60,3	55,5	40,8	34,2	33,2		
Cu <sup>2+</sup>	- 8,15	- 7,74	- 6,52	- 10,9	-	-	-	- 10,28	58,2	60,1	57,0	37,2	-	37,2		
Zn <sup>2+</sup>	- 4,85	- 2,27	- 3,48	- 2,7	- 4,0	- 4,36	- 4,36	- 4,36	57,8	61,8	56,8	48,8	44,4	43,05		
Cd <sup>2+</sup>	- 9,05	- 5,44	- 2,88	- 4,46	- 4,26	- 4,59	- 4,59	- 4,59	44,4	45,0	45,2	37,5	39,9	39,2		
Pb <sup>2+</sup>	- 13,2	- 6,4	- 4,85	-	- 7,53*	- 8,18*	- 8,18*	- 8,18*	37,5	40,8	31,6	-	-	-		
Hg <sup>2+</sup>	- 18,9	- 18,9	- 19,1	-	- 20,97	- 19,74	- 19,74	- 19,74	35,5	26,6	30,8	-	27,3	32,5		
La <sup>3+</sup>	- 2,8	3,76	1,88	-	-	-	-	-	61,4	64,2	48,2	-	-	-		

\*)  $\Delta H$  der Reaktion:  $L + Pb + H_2O \rightarrow (HL)_2PbOH$  (siehe Text)

Tabelle 7. Thermodynamische Daten der Reaktion  $H_iL + H \rightarrow H_{i+1}L$  bei 20° und einer ionalen Stärke 0,1 ( $KNO_3$ )

i	$\Delta H$ in kcal Mol <sup>-1</sup>		$\Delta S$ in cal Mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>															
	Formel A	Formel B	Formel A															
n=2	3	4	5	6	8	BATA	BSTA	EGTA	n=2	3	4	5	6	8	BATA	BSTA	EGTA	
0	-5,67	-5,16	-6,68	-7,5	-7,91	-8,09	-6,23	-6,69	-5,84	27,6	30,2	26,0	23,3	22,5	22,0	22,1	20,3	23,3
1	-4,34	-4,43	-5,81	-6,3	-6,24	-5,79	-7,25	-6,59	-5,76	13,4	21,6	21,6	22,1	23,5	25,5	15,7	16,3	20,8

Tabelle 8. Der Chelateffekt bei den höheren Homologen der EDTA

Chel	$-\Delta H$ in log-K-Einheiten								$T \Delta S$ in log-K-Einheiten									
	n=2	3	4	5	6	8	n=2	3	4	5	6	8	n=2	3	4	5	6	8
Fe <sup>2+</sup>	4,1	3,3	3,2	0,7	0,9	0,9	-1,3	-2,5	-3,3	-2,2	-1,0	-0,9	5,3	5,7	6,6	3,3	1,7	1,5
Co <sup>2+</sup>	4,0	3,2	3,3	1,1	0,7	0,6	-1,4	-2,2	-1,9	-2,1	-0,7	-0,7	5,7	6,0	5,0	1,7	0,2	0
Ni <sup>2+</sup>	4,3	3,8	3,1	-0,4	-0,5	-0,7	-2,0	-2,4	-3,3	0	-	-0,5	4,1	4,7	3,9	-0,3	-	-0,4
Cu <sup>2+</sup>	2,1	2,3	0,6	-0,3	-	-0,9	-0,8	-2,7	-1,9	-2,4	-1,4	-1,1	4,5	5,4	4,3	2,5	1,5	1,2
Zn <sup>2+</sup>	3,7	2,7	2,4	0,1	0,1	0,1	2,7	0	-1,9	-0,8	-0,9	-0,7	3,6	3,7	3,7	2,3	2,6	2,7
Cd <sup>2+</sup>	6,3	3,7	1,8	1,4	1,7	1,8	1,9	-2,9	-1,5	-	-	-	3,9	4,4	1,0	-	-	-
La <sup>3+</sup>	5,8	1,5	-0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

denen Tendenz, von ML ein zweites Metallion anzulagern. Die Entropieänderung bei der Komplexbildung kann wie folgt aufgeteilt werden:

$$\Delta S = S_{ML} - S_M - S_L, \quad (2)$$

wobei  $S_{ML}$ ,  $S_M$  und  $S_L$  die Standardentropien von ML, M und L bei den gewählten Bedingungen sind. Bei einem gegebenen Metallion ist also die Entropieänderung  $\Delta S$  nur noch eine Funktion von  $S_{ML}$  und  $S_L$ . Die Zunahme von  $S_L$  mit der Anzahl Methylengruppen lässt sich nach COBBLE [9] berechnen und liegt bei 4 bis 5 cal Mol<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup> pro Methylengruppe. Das Anion L wird aber wegen der sich abstossenden negativen Ladungen der Carboxylatgruppen von der freien Drehbarkeit nicht viel Gebrauch machen können, womit  $S_L$  mit  $n$  sicherlich weniger steigt. Da  $S_L$  praktisch konstant bleibt und nur die Grösse eines Chelatringes verändert wird, ist dann zu erwarten, dass die Bildung von ML-Komplexen, bei denen beide Iminodiacetat-Reste gebunden sind, von fast gleicher Entropieänderung begleitet ist. Eine kleine Zunahme in  $\Delta S$  mit  $n$ , wie sie bei manchen Metallkomplexen bemerkbar ist, erklärt sich durch die grössere Beweglichkeit der Alkylkette. Zur Deutung des Chelateffektes wurden die thermodynamischen Grössen für die Reaktion:



$$(\Delta S_{\text{II}} = 2 S_{\text{Im}} + S_{ML} - S_L - S_M \text{ Im}_2)$$

berechnet (siehe Tab. 8). Der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante von (II) ist mit dem Chel des entsprechenden ML-Komplexes identisch. Für Vergleichszwecke sind die Reaktionsenthalpie und die -entropie von (II) in der Tabelle 8 in log- $K$ -Einheiten angegeben (1 log  $K$  = 1,341 kcal = 4,77 cal Mol<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup>). Leider kann man nicht für alle Metallionen die thermodynamischen Grössen angeben, weil die dazu nötigen Konstanten fehlen. Dass der Chelateffekt vor allem entropiebedingt ist, lässt sich leicht aus dieser Tabelle zeigen. Reaktion (II) ist mit einer Zunahme der Anzahl Teilchen und somit der Translationsentropie verbunden. Von den in Tabelle 8 angeführten Metallionen gehören nur Cd<sup>2+</sup> und La<sup>3+</sup> zu denjenigen, die mit EDTA Komplexe mit besonders grossem Chelateffekt bilden. Wie man aber aus der Tabelle 8 leicht ersehen kann, sind diese auch  $\Delta H$ -stabilisiert. Wenn man bedenkt, dass gewöhnlich wegen sterischer Hinderung (II) mit einem positiven  $\Delta H$  von ca. 1 bis 2 log  $K$  verläuft, folgt, dass bei Cd<sup>2+</sup> und La<sup>3+</sup> die  $\Delta H$ - und die  $\Delta S$ -Stabilisierung praktisch gleich gross sind. Die zusätzliche  $\Delta H$ -Stabilisierung sinkt aber speziell beim La<sup>3+</sup> mit  $n$  sehr stark ab. Wahrscheinlich reagieren die Metallionen, die Sauerstoff bevorzugen, bei EDTA hauptsächlich auf die hohe, konzentrierte und negative Ladung und die Anwesenheit der Sauerstoffatome, und weniger auf die Stickstoffatome. Mit der Zunahme des Abstandes zwischen den zwei Stickstoffen wird die Ladung immer mehr verteilt; die Komplexe werden rasch weniger stabil und denjenigen von Im ähnlich. In Fig. 5 ist der Chelateffekt einiger Metallkomplexe als Funktion der Ringgrösse und der nach SCHWARZENBACH [1] geschätzte angegeben. Die geschätzten Chel-Werte stimmen mit den gemessenen der CuL-Komplexe am besten überein. Signifikante Abweichungen ergeben sich dagegen, wenn die Zn<sup>2+</sup>- und Ni<sup>2+</sup>-Komplexe in Betracht gezogen werden. Nicht zu erwarten war die Tatsache, dass bei diesen Komplexen Chel zwischen  $n = 4$  und 5 am stärksten abnimmt. Sehr wahrscheinlich deutet dies darauf hin, dass, sobald in ML die zwei Stickstoffe nicht mehr koordiniert werden, ein Iminodiacetat-Rest frei

bleibt, wodurch die Konstante und Chel sprunghaft sinken. Die Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe mit den höheren Homologen von EDTA können deshalb keine zuverlässige Auskunft über den Chelateffekt geben.

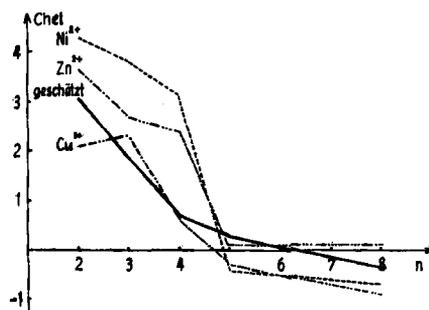


Fig. 5. Der Chelateffekt bei den  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Komplexen

Aus den Daten, die in Fig. 2 dargestellt sind, geht deutlich hervor, dass der Einbau eines Heteroatoms, wie Sauerstoff oder Schwefel, in die Methylenkette des Liganden gewisse Komplexe gewaltig stabilisiert. Für alle Kationen findet man die zum Vergleich benötigten Zahlen in den Tabellen 9, 10 und 11. Es werden dabei Liganden mit der gleichen Anzahl Atome zwischen den zwei Stickstoffen verglichen. Die Differenz in der Stabilitätskonstante ist ein Mass für die Tendenz des Heteroatoms, koordiniert zu werden. Bei diesem Vergleich werden die Basizitätsunterschiede der Liganden nicht berücksichtigt. Liganden mit einer grösseren Basizität werden vom Metallion natürlich bevorzugt. Für  $n = 8$  muss z. B. ODTA ( $\text{pK}_1 + \text{pK}_2 = 20,68$ ) stabilere Komplexe bilden als EGTA ( $\text{pK}_1 + \text{pK}_2 = 18,31$ ), falls die O-Atome der Alkylkette nicht oder nur schwach koordiniert werden (siehe beim Nickel und Cobalt in Tab. 11). Wie die Resultate der Tab. 9, 10 und 11 zeigen, hat Sauerstoff den grössten Einfluss. Nur Nickel und Quecksilber – ein typisches B-Metall – bevorzugen den Schwefel. Bei Blei und Cadmium werden sowohl mit Schwefel als auch mit Sauerstoff als Heteroatome stabile

Tabelle 9. Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe MHL, ML und die  $\text{pK}$ -Werte von MHL, mit BATA, BSTA und EGTA als Ligand, bei  $20^\circ$  und einer ionalen Stärke 0,1 ( $\text{KNO}_3$ )

	$\log K_{\text{MHL}}$			$\log K_{\text{ML}}$			$\text{pK}$ von MHL		
	BATA	BSTA	EGTA	BATA	BSTA	EGTA	BATA	BSTA	EGTA
$\text{Mg}^{2+}$	3,8	3,2	3,4	8,32	4,61	5,2	4,95	8,01	7,7
$\text{Ca}^{2+}$	4,9	3,5	5,3	10,0	6,21	10,97	4,4	6,7	3,8
$\text{Mn}^{2+}$	–	5,53	7,02	13,76	10,07	12,28	–	4,88	4,2
$\text{Fe}^{2+}$	8,2	6,91	6,4	14,3	11,57	11,81	~3	4,76	~4
$\text{Co}^{2+}$	8,55	8,37	7,98	15,27	13,99	12,28	2,75	3,8	5,16
$\text{Ni}^{2+}$	8,9	9,4	8,3	15,07	15,7	11,82	3,3	3,1	5,94
$\text{Cu}^{2+}$	12,85	12,09	12,61	18,1	16,57	17,71	4,22	4,94	4,36
$\text{Zn}^{2+}$	8,5	8,05	8,42	15,3	13,44	12,91	2,75	4,03	4,97
$\text{Cd}^{2+}$	9,9	8,28	10,14	16,2	14,38	16,1	3,1	3,33	3,5
$\text{Pb}^{2+}$	9,4	8,39	7,5	15,03	13,86	11,8	3,8	4,35	5,12
$\text{Hg}^{2+}$	16,1	17,5	16,8	23,09	23,9	23,2	2,5	3,2	3,0
$\text{La}^{3+}$	–	–	–	16,6	12,8	15,79	–	–	–

Tabelle 10. *Thermodynamische Daten der Reaktion  $M+L \rightarrow ML$ , bei 20° und einer ionalen Stärke 0,1 (KNO<sub>3</sub>), mit PETA, BATA und BSTA als Ligand*

	log <i>K</i>			$\Delta H$ in kcal Mol <sup>-1</sup>			$\Delta S$ in cal Mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>		
	PETA	BATA	BSTA	PETA	BATA	BSTA	PETA	BATA	BSTA
Mg <sup>2+</sup>	5,2	8,32	4,61	—	3,51	4,13	—	50,04	35,17
Ca <sup>2+</sup>	5,2	10,0	6,21	—	— 6,85	— 2,5	—	22,4	23,3
Mn <sup>2+</sup>	8,7	13,76	10,07	0,9	— 5,9	— 1,53	43,0	45,6	41,86
Co <sup>2+</sup>	13,38	15,27	13,99	— 3,1	— 6,35	— 4,63	50,7	48,2	48,2
Ni <sup>2+</sup>	13,9	15,07	~15,7	— 6,7	— 4,74	— 7,7	40,8	52,8	45,54
Cu <sup>2+</sup>	16,24	18,1	16,57	— 10,9	— 9,82	— 9,13	37,2	49,0	44,65
Zn <sup>2+</sup>	12,67	15,3	13,44	— 2,7	— 5,99	— 3,7	48,8	49,6	48,85
Cd <sup>2+</sup>	11,6	16,2	14,38	— 4,46	— 9,42	— 8,2	37,5	42,0	37,8
Pb <sup>2+</sup>	—	15,03	13,86	—	— 13,15	— 13,0	—	23,9	19,07
Hg <sup>2+</sup>	—	23,9	23,09	—	— 20,5	— 22,8	—	35,7	31,55
La <sup>3+</sup>	—	16,6	12,8	—	— 3,35	— 0,2	—	64,5	57,86

Tabelle 11. *Thermodynamische Daten der Reaktion  $M+L \rightarrow ML$ , bei 20° und der ionalen Stärke 0,1 (KNO<sub>3</sub>), mit L = ODTA und EGTA*

	log <i>K</i>			$\Delta H$ in kcal Mol <sup>-1</sup>			$\Delta S$ in cal Mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>		
	EGTA	ODTA	$\Delta$	EGTA	ODTA	$\Delta$	EGTA	ODTA	$\Delta$
Mg <sup>2+</sup>	5,2	4,8	0,4	5,18	—	—	41,5	—	—
Ca <sup>2+</sup>	10,97	4,6	6,4	— 8,38	—	—	21,6	—	—
Mn <sup>2+</sup>	12,28	9,01	3,3	— 8,16	0,5	— 8,66	21,5	42,8	— 21,3
Fe <sup>2+</sup>	11,81	10,96	0,8	—	—	—	—	—	—
Co <sup>2+</sup>	12,28	12,91	— 0,7	— 2,83	— 4,76	1,93	46,5	42,6	3,9
Ni <sup>2+</sup>	11,82	13,62	— 1,8	— 3,83	— 8,5	4,67	41,0	33,2	7,8
Cu <sup>2+</sup>	17,71	15,8	1,9	— 11,0	— 10,28	— 0,7	43,5	37,2	8,2
Zn <sup>2+</sup>	12,91	12,66	0,2	— 4,28	— 4,36	0,08	44,4	43,05	1,35
Cd <sup>2+</sup>	16,1	11,99	4,1	— 14,8	— 4,59	— 9,2	23,2	39,2	— 16,0
Pb <sup>2+</sup>	11,8	—	—	— 13,2	—	—	9,1	—	—
Hg <sup>2+</sup>	23,2	21,83	1,4	— 23,7	— 19,74	— 4,0	25,2	32,5	— 7,3
La <sup>3+</sup>	15,79	—	—	— 5,46	—	—	53,6	—	—

Komplexe gebildet. Von den Übergangsmetallionen verhält sich das Mn<sup>2+</sup> wie ein A-Metall: diese Tendenz wurde beim Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup>, aber nicht so ausgeprägt, beobachtet. Dies erkennt man nicht nur aus den erhaltenen Stabilitätskonstanten, sondern besonders gut aus den Bildungsenthalpien der 1:1-Komplexe, denn bei den Assoziaten mit BATA, BSTA und EGTA ist der Chelateffekt gegenüber demjenigen mit dem Diaminotetraacetat-Ion in erster Linie ein  $\Delta H$ -Effekt (siehe Tab. 10 und 11). So wird bei der Bildung von Mn(BATA)  $\Delta H$  um ca. 7 kcal negativer als bei Mn(PETA) und bei der Bildung von Mn(EGTA) um ca. 9 kcal negativer als bei der Bildung von Mn(ODTA). Während die Bildungsentropien der Mangan(II)-Komplexe mit BATA und PETA fast gleich gross sind, unterschieden sich diejenigen der Komplexe Mn(EGTA) und Mn(ODTA) um ca. 21 cal Mol<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup>. Vermutlich spiegelt dieses Resultat die Tatsache wider, dass beim EGTA-Komplex aus dem Chelat-Elfring von Mn(ODTA) drei Chelatringe entstanden sind und dass dabei die Alkylenkette ihre freie Beweglichkeit verloren hat. Die Anzahl der koordinierten Ligandatome wird sich

wahrscheinlich nicht ändern, denn schon das Diaminotetraacetat kann als sechszähliger Ligand fungieren. Die Heteroatome werden anstelle von zwei Carboxylatgruppen gebunden, und diese können wegen der abstossenden negativen Ladungen von ihrer freien Drehbarkeit nicht viel Gebrauch machen. Mn(EGTA) ist deshalb viel starrer als Mn(ODTA), und die Bildungsentropie sinkt um  $21 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ . In gleicher Weise erklären sich die  $\Delta S$ -Werte bei der Bildung von Cd(EGTA) und Cd(ODTA). Leider fehlen die Vergleichswerte bei den Erdalkalien, beim Blei und Lanthan; es ist aber zu vermuten, dass die Bildungsreaktion der EGTA-Komplexe mehr exotherm ist als diejenige der ODTA-Komplexe. Bei den EDTA-Homologen mit  $n > 4$  sinkt die Entropie der Bildung von 1:1-Komplexen mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  stärker als bei den anderen Metallionen. Es werden sehr wahrscheinlich weniger Ligandatome koordiniert, so dass weniger Wassermolekeln bei der Komplexbildung freigesetzt werden. Der Einbau von Heteroatomen verhindert, dass M noch so viele freie Koordinationsstellen besitzt, und bei den Übergängen M(PETA) zu M(BATA) bzw. M(BSTA) und M(ODTA) zu M(EGTA) werden  $\Delta S$  sowie die Anzahl freigesetzter Wassermolekeln wieder zunehmen.

Wenn die Übergangsmetallionen nach zunehmender Lösungsstabilität der entsprechenden Komplexe in einer Reihe geordnet werden, erkennt man, dass bei den Komplexen mit EGTA die sogenannte IRVING-WILLIAMS [10] Sequenz



nicht mehr gilt. In Fig. 6 wurde  $\log K_{M(\text{EGTA})}$  als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen. Als Vergleich wurden auch die Werte für die ODTA-Komplexe dargestellt. Der

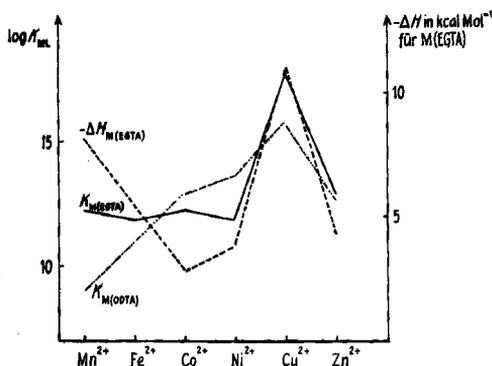


Fig. 6. Die Stabilitätskonstanten der Komplexe der Übergangsmetallionen mit ODTA und EGTA als Funktion der Ordnungszahl

Grund für das besondere Verhalten der EGTA-Komplexe ist sicher eine Konsequenz des ausgesprochenen A-Charakters von  $\text{Mn}^{2+}$  und in kleinerem Ausmass von  $\text{Fe}^{2+}$ , wodurch  $K$  bei den Komplexen dieser Metallionen so stark zunimmt, dass z. B.  $K_{\text{Mn}(\text{EGTA})} > K_{\text{Ni}(\text{EGTA})}$  wird. Wenn man, anstatt  $K$ ,  $\Delta H$  als Parameter für die Bindungsstärke verwendet, erkennt man leicht, dass auch bei den Komplexen anderer Komplexe (EDTA, Im, BATA) die IRVING-WILLIAMS-Reihe nicht mehr als Ordnungsprinzip gilt. Dass die Stabilitätskonstanten  $K_{\text{Co}(\text{EDTA})}$  und  $K_{\text{Mn}(\text{EDTA})}$  und nicht die entsprechenden Bildungsenthalpien der «natürlichen» [10] I.- und W.-Sequenz folgen, ist auf einen

Entropie-Effekt zurückzuführen, denn bei der Bildung von Mn(EDTA) wird  $\Delta S$  um ca.  $12 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$  ( $\approx 2,5 \text{ log-}K\text{-Einheiten}$ ) kleiner als bei derjenigen von Co(EDTA).

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH sei für das entgegengebrachte Interesse bestens gedankt. Die Diplomanden J. M. BACHOLLE, F. BERTONI DI ROSSO, J. H. CASSAL, E. JUEL, N. MEINICH, A. MENGER, P. REICHSTEIN, J. C. RUTTEMAN und A. VOLTAS haben mit grosser Sorgfalt und Geduld die potentiometrischen und die kalorimetrischen Messungen ausgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei. – Einige der untersuchten Verbindungen wurden uns von der Firma J. R. GEIGY AG, Basel, zur Verfügung gestellt.

#### SUMMARY

Complexing agents of the type  $(\text{-OOC-CH}_2)_n\text{-N-(CH}_2)_n\text{-N=(CH}_2\text{-COO-)}_2$ , with  $n$  values from 2 to 8, have been investigated. The stability constants and the heats evolved by formation of the 1:1-complexes of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{La}^{3+}$  have been determined. From the behaviour in complex formation reaction these cations can be divided into two groups. In the first one, including the A-cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{La}^{3+}$ , the stability constants and  $-\Delta H$  by formation of the 1:1-complexes decrease rapidly when  $n$  is increased from 2 to 4. The second one contains all other metal ions investigated except  $\text{Hg}^{2+}$ , and the drop in stability is observed between  $n = 4$  and  $n = 5$ , whereas  $-\Delta H$  slightly increases. Comparing the enthalpy values by formation of the complexes with cations of the first group of iminodiacetate and of EDTA (Table 8), a considerable  $-\Delta H$  increment is observed. The entropy gain by complex formation is approximately the same if the number of methylene groups in the chain connecting the two nitrogens is increased from 2 to 4. Replacement of one or two of these  $\text{-CH}_2\text{-}$  groups by  $\text{-O-}$  or  $\text{-S-}$  decreases generally the free energy and the enthalpy of complex formation to a great extent if new 5-membered chelate rings are formed.

Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **35**, 2344 (1952).
- [2] G. SCHWARZENBACH, H. SENN & G. ANDEREGG, *Helv.* **40**, 1886 (1957).
- [3] Stability constants, Part I, Organic Ligands, Special Publication No. 6, The Chemical Society, London 1957.
- [4] F. L'ÉPLATTENIER & G. ANDEREGG, *Helv.* **47**, 1792 (1964).
- [5] G. ANDEREGG, *Helv.* **46**, 1833 (1963).
- [6] G. ANDEREGG, Komplexone XXXIV, Reaktionsenthalpie und -entropie bei der Bildung der 1:1- und 1:2-Metallkomplexe von Nitrilotriessigsäure, in *Essays in Coordination Chemistry*, Birkhäuser Verlag, Basel 1964.
- [7] D. T. SAWYER & J. E. TACKETT, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2390 (1963).
- [8] G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER & H. SENN, *Helv.* **38**, 1147 (1955).
- [9] J. W. COBBLE, *J. chem. Physics* **21**, 1451 (1953).
- [10] H. IRVING & R. J. P. WILLIAMS, *Nature* **172**, 746 (1948).