

- [11] A. BUTENANDT, A. WOLFF & P. KARLSON, Ber. deutsch. Chem. Ges. 74, 1308 (1941); A. BUTENANDT, W. FRIEDRICH & L. POSCHMANN, *ibid.* 75, 1931 (1942).
- [12] C. GANTER, E. C. UTZINGER, K. SCHAFFNER, D. ARIGONI & O. JEGER, Helv. 45, 2403 (1962).
- [13] P. J. KROPP & W. F. ERMAN, J. Amer. chem. Soc. 85, 2456 (1963).
- [14] D. S. IRVINE, J. A. HENRY & F. S. SPRING, J. chem. Soc. 1955, 1316; R. BAIRD & S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 85, 567 (1963).
- [15] O. L. CHAPMAN, J. Amer. chem. Soc. 85, 2014 (1963); G. V. SMITH & H. KRILOFF, *ibid.* 2016; P. LASZLO & P. V. R. SCHLEYER, *ibid.* 2017.
- [16] O. L. CHAPMAN, T. A. RETTIG, A. A. GRISWOLD, A. I. DUTTON & P. FITTON, Tetrahedron Letters 1963, 2049.
- [17] J. JOSKA, J. FAJKOŠ & F. ŠORM, Coll. czech. chem. Commun. 25, 1086 (1960).
- [18] E. CASPI, B. TAQUI KHAN & S. N. BALASUBRAHMANYAM, Tetrahedron 18, 1013 (1962).
- [19] O. ISLER, H. GUTMANN, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER & P. ZELLER, Helv. 40, 1242 (1957).
- [20] F. ASINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 75, 660 (1942).
- [21] C. GANTER, R. WARSZAWSKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 46, 320 (1963).
- [22] K. SCHAFFNER & G. SNATZKE, Helv. 48, 347 (1965).
- [23] H. E. ZIMMERMAN, Pure appl. Chemistry 9, 493 (1964), sowie Vortrag am «International Symposium on Organic Photochemistry», Strasbourg, Juli 1964.
- [24] M. H. FISCH & J. H. RICHARDS, J. Amer. chem. Soc. 85, 3029 (1963).
- [25] H. E. ZIMMERMAN & D. I. SCHUSTER, J. Amer. chem. Soc. 83, 4486 (1961); 84, 4527 (1962).
- [26] H. E. ZIMMERMAN & J. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. 86, 4036 (1964).
- [27] H. E. ZIMMERMAN, R. C. HAHN, H. MORRISON & M. C. WANI, J. Amer. chem. Soc. 87, 1138 (1965), sowie die dort zitierten Literaturstellen.
- [28] A. BUTENANDT & H. DANNENBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 73, 206 (1940).
- [29] O. L. CHAPMAN & D. J. PASTO, J. Amer. chem. Soc. 82, 3642 (1960).
- [30] W. G. DAUBEN, K. KOCH, O. L. CHAPMAN & S. L. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 83, 1768 (1961).
- [31] O. JEGER & K. SCHAFFNER, Chem. Weekblad 60, 389 (1964).

183. Entropiebedingte Komplexbildung

Thermodynamische Daten der Komplexbildung mit dem Tripolyphosphat-Ion

von G. Anderegg

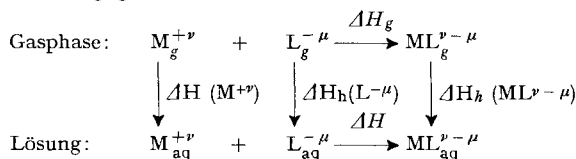
(4. IX. 65)

Als Mass der Bindungsstärke bei den Metallkomplexen wird oft die Stabilitätskonstante und nicht die Komplexbildungsenthalpie verwendet. Dies ist nur dann gerechtfertigt, wenn das Entropieglied klein oder vom Metallion unabhängig ist.

In letzter Zeit werden immer mehr direkte Messungen der Wärmetönungen von Komplexbildungsreaktionen durchgeführt. Dabei hat es sich herausgestellt, dass oft keine Proportionalität zwischen der freien Energie $\Delta G (= -RT \ln K)$ und der Enthalpie ΔH existiert. Dies trifft vor allem für geladene Liganden zu (z. B. Komplexe [1]). Mit der Zunahme der Ladung des Liganden stellt man gewöhnlich ein merkliches Ansteigen der Bildungsentropie fest. Diesen Entropiezuwachs erklärt man sich mit einer starken ordnungsproduzierenden Wirkung, die von den hochgeladenen Ionen auf das Wasser ausgeübt wird [2]. Bei der Komplexbildung werden diese Ladungen teilweise oder vollständig neutralisiert, wobei die fixierten Wassermolekeln frei wer-

den und demzufolge ΔS ansteigt. Die Wassermolekeln werden aber nicht immer so leicht abgegeben, besonders wenn die Bindung zwischen dem Liganden und den Protonen des Wassers stark ist. Wenn man die absoluten Hydratationswärmen ΔH_h der Kationen mit denjenigen der Anionen vergleicht, wird man erkennen, dass für gleiche Ladung und gleichen Ionenradius die Hydratationswärme des Anions sogar etwas negativer ist.

Die Anlagerungsreaktionen in der Gasphase und im Wasser können durch folgenden Zyklus wiedergegeben werden:



ΔH ist die gemessene Wärmetönung in Lösung und ΔH_h die Hydratationswärme. Wir erhalten somit die folgenden Beziehungen:

$$\Delta H = \Delta H_g + \Delta H_h(ML^{\nu-\mu}) - \Delta H_h(M^{+\nu}) - \Delta H_h(L^{-\mu}) \quad (1)$$

$$\Delta S = \Delta S_g + \Delta S_h(ML^{\nu-\mu}) - \Delta S_h(M^{+\nu}) - \Delta S_h(L^{-\mu}) \quad (2)$$

Bekanntlich sind die Hydratationswärme ΔH_h und die Hydratationsentropie ΔS_h eines Ions von dessen Radius und der Ladung abhängig. Sie sind negativ und werden negativer mit der Zunahme des elektrischen Feldes des Ions. Bei ungeladenen Teilchen sind Werte in der Nähe von Null zu erwarten. Wegen des grösseren Radius des Komplexes und der eventuellen Abnahme der Ladung ist $\Delta H_h(ML^{\nu-\mu})$ und $\Delta S_h(ML^{\nu-\mu})$ weniger negativ als $\Delta H_h(M^{+\nu})$ bzw. $\Delta S_h(M^{+\nu})$ und folglich:

$$\Delta H > \Delta H_g \quad \text{und} \quad \Delta S > \Delta S_g,$$

d. h. die Reaktionen im Wasser verlaufen immer exothermer und mit einer grösseren Entropiezunahme als in der Gasphase. Die Komplexbildungsreaktion $M^{+\nu} + L^{-\mu} \rightarrow ML^{\nu-\mu}$ verläuft in der Gasphase unter Verminderung der Entropie, da die Anzahl der Teilchen abnimmt. Die Reaktion im Wasser wird wesentlich exothermer, falls der Ligand eine Ladung aufweist. Für ungeladene und deshalb wenig solvatisierte Liganden beträgt dagegen die Differenz $\Delta H - \Delta H_g$ annähernd Null.

Die Hydratationswärme ΔH_h eines Reaktionspartners ist negativer als das Produkt der absoluten Temperatur mit der Hydratationsentropie:

$$\Delta H_h < T \Delta S_h.$$

Daraus folgt, dass die freie Enthalpie ΔG_g der betrachteten Reaktion in der Gasphase immer negativer ist als in Lösung:

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \Delta G_g + \Delta H_h(ML^{\nu-\mu}) - \Delta H_h(M^{+\nu}) - \Delta H_h(L^{-\mu}) - T[\Delta S_h(ML^{\nu-\mu}) - \\
 &\quad \Delta S_h(M^{+\nu}) - \Delta S_h(L^{-\mu})]. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Durch Hydratation wird die Enthalpie des Systems ΔH um einen grösseren Betrag zunehmen als das Glied $T\Delta S$, d. h.:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_h(ML^{\nu-\mu}) - \Delta H_h(M^{+\nu}) - \Delta H_h(L^{-\mu}) - T[\Delta S_h(ML^{\nu-\mu}) \\
 - \Delta S_h(M^{+\nu}) - \Delta S_h(L^{-\mu})] > 0.
 \end{aligned}$$

Am meisten werden die Komplexbildungsreaktionen in Lösung mit Anionen als Liganden benachteiligt. Umgekehrt ist dann zu erwarten, dass in der Gasphase die Härte gegenüber der Weichheit der Basen und der Säuren [3] dominiert. Ergibt sich für die Reaktionspartner eine solche Hydratationswärme, dass $\Delta H - \Delta H_g$ positiv wird, so findet nur bei genügend grosser Entropiezunahme eine Komplexbildung statt. Dies ist der Fall bei der Bildung der 1:1-Komplexe des Tripolyphosphat-Ions, von denen in dieser Arbeit berichtet wird.

A. Experimenteller Teil. – Die Komplexbildung wurde pH-metrisch bei 20°C und einer ionalen Stärke $\mu = 0,1$ (Tetramethylammoniumnitrat) untersucht. Die Ausgangslösung des Komplexbildners (Tetramethylammoniumsalz) wurde nach bekannten Verfahren hergestellt [4]. Die Resultate sind in Tabelle 1 enthalten.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Komplexe fehlen die Zahlen für Barium und Blei. Der Komplex mit Be^{2+} ist so stabil, dass dessen Stabilitätskonstante nicht ermittelt werden konnte. Aus den bekannten Angaben sind die 1:2-Komplexe des Triphosphat- wie des Pyrophosphat-Ions wesentlich weniger stabil als die 1:1-Komplexe [4]. Aus diesen Gründen wurde auf eine Unter-

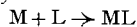
Tabelle 1. *Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe des Tripolyphosphat-Ions bei 20° und $\mu = 0,1$*
 $((\text{CH}_3)_4\text{NNO}_3)$
 pK-Werte der Triphosphorsäure: 8,82; 5,93 und $\sim 2,2$

	$\log K_1$	pK von MHL	$\log K_{\text{MHL}}$
Be^{2+}		5,35	
Mg^{2+}	7,05	6,22	4,45
Ca^{2+}	6,31	6,54	4,02
Sr^{2+}	5,46	6,92	3,56
Mn^{2+}	8,04	5,86	5,08
Co^{2+}	7,95	5,8	4,93
Ni^{2+}	7,8	5,9	4,9
Cu^{2+}	9,3	5,6	6,1
Zn^{2+}	8,35	5,6	5,13
Cd^{2+}	8,1	5,8	4,97

L = allg. Bezeichnung für Ligand.

$K_1 = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}]; K_{\text{MHL}} = [\text{MHL}]/[\text{M}][\text{HL}]$.

Tabelle 2. *Thermodynamische Daten für die Reaktion:*



bei 20° und einer ionalen Stärke 0,1 $((\text{CH}_3)_4\text{NNO}_3)$

M	$\log K$	ΔG in Kcal M ⁻¹	ΔH in Kcal M ⁻¹	ΔS in cal M ⁻¹ grad ⁻¹
H^+	8,82	-11,82	-0,1	40,0
Be^{3+}			4,7	
Mg^{2+}	7,05	-9,45	4,34	47,0
Ca^{2+}	6,31	-8,45	3,3	40,0
Sr^{2+}	5,46	-7,31	3,16	35,7
Mn^{2+}	8,04	-10,78	2,8	46,4
Co^{2+}	7,95	-10,66	4,51	51,7
Ni^{2+}	7,8	-10,47	5,0	52,7
Cu^{2+}	9,3	-12,48	4,9	59,2
Zn^{2+}	8,35	-11,19	6,32	59,8
Cd^{2+}	8,1	-10,87	2,7	46,2

suchung der 1:2-Komplexe verzichtet. Die Messtechnik und die Einzelheiten über die Auswertung der kalorimetrischen Messungen wurden schon wiederholt beschrieben [1]. Die erhaltenen ΔH -Werte wurden dann für die Berechnung der Reaktionsentropie $\Delta S = (\Delta G - \Delta H)/T$ verwendet. Die thermodynamischen Zahlen sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

B. Diskussion der Resultate. – Die Komplexbildungstendenz des Tripolyphosphat-Ions wurde in letzter Zeit von mehreren Autoren untersucht. HAMMES & MORREL [6] haben die Kobalt- und Nickelkomplexe in Lösung von $\mu = 0,1$ (Tetramethylammoniumchlorid) bei 25° studiert: die erhaltenen Zahlen stimmen mit unseren gut überein (Co^{2+} : $\log K_1 = 8,13$ und Ni^{2+} : $\log K_1 = 7,90$). Die Resultate von ELLISON & MARTELL [7] ($\mu = 0,1$ (KCl) und 25°) lassen sich wegen des verschiedenen Lösungsmittels – KCl statt $(\text{CH}_3)_4\text{NNO}_3$ – nicht vergleichen. IRANI [8] hat im $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ($\mu = 0,1$) bei 25° für $\log K_1$ mit Ca^{2+} den Wert 6,41 erhalten. In einer Arbeit von ROPPOGI & KATO [9] werden die Komplexe der Seltenen Erden behandelt.

Als Ligandatome fungieren beim Tripolyphosphat-Ion nur die wenig selektiven Sauerstoffatome. Bei der Komplexbildung treten anstelle der drei O-Atome der koordinierten Wassermolekeln drei O-Atome des Triphosphat-Ions, so dass kleine ΔH -Werte zu erwarten sind. Diese Werte sind wegen der hohen Hydratationswärme des Liganden positiv. Da in erster Näherung die Hydratationswärme der Komplexe $\text{ML}^{\nu-\mu}$ gleichviel beträgt, wird $\Delta H + \Delta H_h(\text{M}^{\nu+})$ ein Mass für ΔH_g sein. Wenn die Bindung M–L rein elektrostatisch ist, hängt ΔH_g nur von der Ladung und vom Ionenradius des Komplexpartners ab. Wie man aber aus Fig. 1 erkennt, wo $\Delta H + \Delta H_h$ ($\text{M}^{\nu+}$) versus $1/r$ (r = Ionenradius des Metallions) aufgetragen ist, liegt die Korrelationsgerade für die Erdalkali-Ionen etwas tiefer als diejenige der Übergangsmetall-Ionen. Was die Kristallfeldstabilisierung anbetrifft, so erhält man für die Reihe Mn^{2+} – Zn^{2+} , wie erwartet, dieselben Werte wie für die Aquo Komplexe [10].

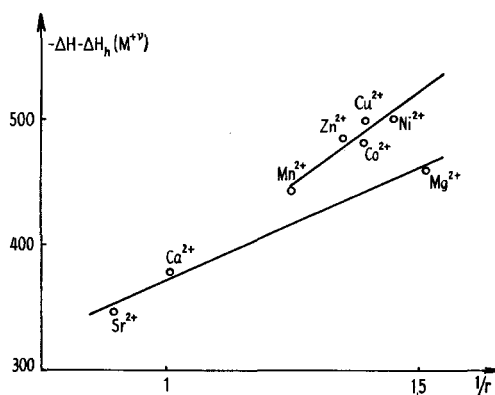


Fig. 1. Die Abhängigkeit von $\Delta H + \Delta H_h(\text{M}^{\nu+})$ vom Ionenradius r

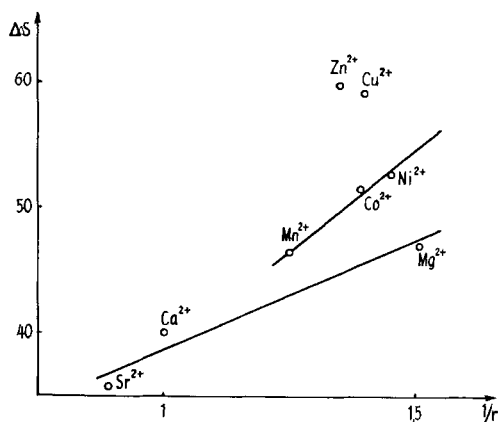
Die stark ordnungsproduzierende Wirkung des fünffach geladenen Anions im Wasser erkennt man aus den grossen ΔS -Effekten, die denjenigen bei der Bildung der Komplexe des Äthylendiamintetraacetat-Ions (= EDTA) [1] mit $\mu = 4$ und des Diäthylentriaminpentaacetat-Ions (= DTPA) [11] mit $\mu = 5$ (siehe Tabelle 3) vergleichbar sind.

Tabelle 3.

Komplexbildungsentropie bei den 1:1-Komplexen mit EDTA, DTPA und Tripolyphosphat (= TP)

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
EDTA	51	26,6	25,6	46,6	60,3	59,4	58,2	57,8	44,4
DTPA	52,4	29,5		47,0	56,2	52,7	51,7	55,0	35,3
TP	47	40,0	37,5	46,4	51,7	52,7	59,2	59,8	46,2

Man würde für die Tripolyphosphat-Komplexe kleinere Bildungsentropien erwarten, da dieser Ligand nur 3 Koordinationsstellen des Metallions zu besetzen vermag. Doch unterscheiden sich die erhaltenen Werte oft unwesentlich von denen der 6-zähligen Liganden, da offenbar bei so hoch geladenen Ionen die Verminderung des elektrischen Feldes durch Komplexbildung ausschlaggebend ist. Die Korrelation zwischen Bildungsentropie und Ionenradius ist aus Fig. 2 ersichtlich. Bereits bei den früheren Untersuchungen der Metallkomplexe des Iminodiacetat-Ions [1] und des Nitrilotriacetat-Ions [10] wurde festgestellt, dass nicht alle Punkte auf den zwei Geraden liegen (eine Gerade für die Erdalkali-Ionen und eine für die Übergangsmetall-Ionen). So sind die Entropieeffekte beim Zn²⁺ und Cu²⁺ grösser als die Werte, die auf der Korrelationsgeraden für die Übergangsmetall-Ionen liegen. Nach BRINTZINGER [8] sind Zn²⁺ und Cu²⁺ die einzigen Übergangsmetall-Ionen, die Komplexe mit Polyphosphaten bilden, während die anderen Übergangsmetalle sowie Ca²⁺ und

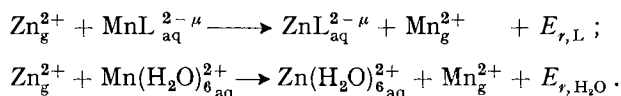
Fig. 2. Korrelation zwischen Bildungsentropie und Ionenradius r

Mg²⁺ hauptsächlich lose Ionenpaare bilden. Für eine solche Differenzierung genügt aber die um etwa 10 cal M⁻¹ grad⁻¹ grössere Bildungsentropie mit Cu²⁺ und Zn²⁺ kaum. Die Zunahme in ΔS für das Freisetzen eines Wassermolekels beträgt 16,7 cal M⁻¹ grad⁻¹. Die grossen Bildungsentropien, vergleichbar (siehe Tab. 3) mit denjenigen anderer Komplexe gleicher Ladung sind schwer zu vereinbaren mit der Annahme, dass nur Ionenpaare gebildet werden, d. h. dass bei der Komplexbildung keine H₂O-Molekeln in der Koordinationsschale des Metallions substituiert werden. Die Stabilitätskonstanten und die $-\Delta H$ -Werte der Bildungsreaktion der Übergangsmetall-Ionen mit dem Triphosphat befolgen die sogenannte IRVING-WILLIAMS-Reihe

[14] nicht. Man kann diese Tatsache leicht verstehen, wenn man die gemessenen Bildungsenthalpien der 3 d^n -Metallkomplexe ΔH (3 d^n) nach GEORGE & McCLURE [10] wie folgt aufteilt:

$$\Delta H (3 d^n) = \Delta H (\text{Mn}^{2+}) + (\delta H_L - \delta H_{\text{H}_2\text{O}}) - ((n - 5)/5) (E_{r,L} - E_{r,\text{H}_2\text{O}}). \quad (1)$$

Dabei dient der ΔH -Wert des Mangankomplexes $\Delta H (\text{Mn}^{2+})$ als Bezugswert. δH_L ist die Ligandfeldstabilisierung von ML und $\delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ diejenige von $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$. $E_{r,L}$ und $E_{r,\text{H}_2\text{O}}$ entsprechen der Enthalpieänderung der Reaktionen:



Mit Tripolyphosphat als Ligand ist die Differenz der Ligandfeldstabilisierung $\delta H_L - \delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ beim Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} annähernd Null, und $E_{r,L}$ ist weniger negativ als $E_{r,\text{H}_2\text{O}}$ ($E_{r,L} = -43,5$ und $E_{r,\text{H}_2\text{O}} = -47$ Kcal M^{-1}). Es folgt daraus, dass für die drei Übergangsmetall-Ionen die Komplexbildungsreaktion weniger exotherm als mit dem zweiwertigen Mangan verläuft.

Die Diplomanden J. HEINZER, RUTH ZEIER und E. HUBMANN haben experimentell mitgearbeitet, wofür ihnen an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

SUMMARY

The formation of the 1:1-complex of 10 bivalent metal ions with tripolyphosphate has been studied. The stability constants and the heats evolved by formation of the 1:1-complexes have been determined. In all cases the complex formation is endotherm and entropically favored.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. ANDEREGG, *Helv.* **46**, 1833 (1963) und **47**, 1801 (1964).
- [2] R. W. GURNEY, *Ionic processes in solution*, MacGraw-Hill, Ltd., New York, London 1953.
- [3] R. G. PEARSON, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- [4] J. I. WATTERS, E. D. LOUGHRAN, & S. M. LAMBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4855 (1956).
- [5] *Stability Constants*, Special Publ. No. 17, The Chemical Society, London 1964.
- [6] G. G. HAMMES & M. L. MORRELL, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1497 (1964).
- [6] R. R. IRANI & C. F. CALLIS, *J. physic. Chemistry* **44**, 1398 (1960).
- [8] H. ELLISON & A. E. MARTELL, *J. anorg. nucl. Chemistry* **26**, 1555 (1964).
- [9] A. ROPPOGI & T. KATO, *Bull. chem. Soc. Japan* **35**, 1092 (1962).
- [10] P. GEORGE & D. S. McCLURE, *The Effect of Inner Orbital Splitting on the Thermodynamic Properties of Transition Metal Compounds and Coordination Complexes in «Progress in Inorganic Chemistry»; F. A. Cotton, Editor, Band I, S. 381, Interscience Publ. Inc., New York 1959.*
- [11] Unveröffentlichte Resultate.
- [12] G. ANDEREGG, in «*Essay in Coordination Chemistry*», W. SCHNEIDER, G. ANDEREGG & R. GUT, Editors, S. 75, Birkhäuser Verlag, Basel 1964.
- [13] H. BRINTZINGER, *Helv.* **48**, 47 (1965).
- [14] H. IRVING & R. J. P. WILLIAMS, *Nature* **162**, 746 (1948); *J. chem. Soc.* **1953**, 3192.