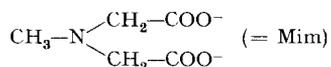


## 184. Komplexe XXXVIII<sup>1)</sup>. Reaktionsenthalpie und -entropie bei der Bildung der 1:1- und 1:2-Metallkomplexe von Methyliminodiessigsäure

von G. Anderegg

(4. IX. 65)

Als dreizähliger Ligand bildet das Methyliminodiacetat-Ion bei Anwesenheit von Metallionen 1:1- und 1:2-Komplexe [3].



Sie wurden schon früher [1] von uns *potentiometrisch* eingehend untersucht. Die neu durchgeführten *kalorimetrischen* Messungen werden hier besprochen, und zwar im Zusammenhang mit den schon publizierten Daten des Iminodiacetat-Ions (= Im) und der Diskussion des Chelateffektes bei den EDTA-Homologen [2].

Man kann sich vorstellen, dass das Äthylendiamintetraacetat-Ion durch Zusammenknüpfen zweier Methyliminodiacetat-Ionen entsteht. Die Daten über die Komplexbildung von Mim eignen sich deshalb besser als diejenigen von Im für die Berechnung des Chelateffektes bei den EDTA-Komplexen. Im betrachteten Fall bezeichnet man als Chelateffekt die Differenz zwischen den Logarithmen der Stabilitätskonstanten des 1:1-Komplexes des EDTA und der 1:2-Komplexe des Alkyliminodiacetat-Ions Mim bzw. Im:

$$\text{Chel} = \log K_{1, \text{EDTA}} - \log \beta_{2, \text{Mim}} \quad (1)$$

$$(K_{1, \text{EDTA}} = [\text{M}(\text{EDTA})]/[\text{M}][\text{EDTA}]; \beta_{2, \text{Mim}} = [\text{M}(\text{Mim})]/[\text{M}][\text{Mim}]^2).$$

Chel entspricht der Stabilitätszunahme, die mit der zusätzlichen Bildung eines Ringes verbunden ist. Die höheren Homologen von EDTA  $(-\text{OOC}-\text{CH}_2-)_{\text{z}}\text{N}-(\text{CH}_2)_{\text{n}}\text{N}-(\text{CH}_2-\text{COO}^-)_{\text{z}}$  erhält man durch Einbau einer bestimmten Anzahl Methylengruppen in die Alkylenkette zwischen den zwei Stickstoffatomen. Der Vergleichsligand für die Berechnung des Chelateffektes muss ebenfalls eine bestimmte Anzahl Methylengruppen aufweisen. In Ermangelung der nötigen Verbindungen wurde auch in diesen Fällen Mim als Vergleichsligand verwendet.

In Tabelle 1 sind die thermodynamischen Grössen der Reaktion:



für  $n = 1$  und  $2$  wiedergegeben. In früheren Arbeiten wurde mehrmals beschrieben, wie man aus den kalorimetrischen Resultaten die thermodynamischen Daten erhält [4]. Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,15$  Kcal  $\text{M}^{-1}$  durchgeführt, was der Unsicherheit der Stabilitätskonstanten entspricht ( $\pm 0,05$  bis  $0,1 \log K$ ).

<sup>1)</sup> In [1] beträgt  $\Delta H_1$  bei der Bildung von  $\text{Cd}(\text{NTA})$   $-3,97$  Kcal  $\text{M}^{-1}$  statt  $+3,97$  Kcal  $\text{M}^{-1}$ . – In [2] ist  $\Delta H_1$  bei der Bildung von  $\text{Mn}(\text{TMTA})$   $+2,12$  Kcal  $\text{M}^{-1}$  statt  $-0,72$  Kcal  $\text{M}^{-1}$ .

Tabelle 1. Die thermodynamischen Daten bei der Bildung der Methyliminodiacetatkomplexe bei 20° und einer ionalen Stärke 0,1 (KNO<sub>3</sub>)

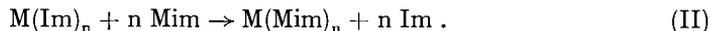
	log K <sub>1</sub>	ΔG <sub>1</sub> in Kcal M <sup>-1</sup>	ΔH <sub>1</sub> in Kcal M <sup>-1</sup>	ΔS <sub>1</sub> in cal M <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>	log β <sub>2</sub>	ΔG <sub>2</sub> in Kcal M <sup>-1</sup>	ΔH <sub>2</sub> in Kcal M <sup>-1</sup>	ΔS <sub>2</sub> in cal M <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	9,65	-12,95	-6,94	20,5				
Ca <sup>2+</sup>	3,75	-5,03	-1,64	11,58				
Ba <sup>2+</sup>	2,59	-3,47	-0,79	9,17				
Str <sup>2+</sup>	2,85	-3,82	-1,23	8,85				
Mg <sup>2+</sup>	3,44	-4,62	-3,12	26,4	9,56	-12,83	+ 0,23	44,55
Mn <sup>2+</sup>	5,4	-7,24	+0,56	26,6	13,91	-18,66	- 5,48	45,0
Co <sup>2+</sup>	7,62	-10,22	-1,85	28,58	15,95	-21,4	- 7,65	46,9
Ni <sup>2+</sup>	8,73	-11,71	-4,7	23,9	17,92	-24,04	-12,11	40,75
Cu <sup>2+</sup>	11,09	-14,88	-3,84	37,7	14,09	-18,9	- 5,83	44,40
Zn <sup>2+</sup>	7,66	-10,28	-2,17	27,7	12,52	-16,8	- 7,27	32,5
Cd <sup>2+</sup>	6,77	-9,08	-1,89*	24,52				
Pb <sup>2+</sup>	8,02	-10,76	-3,56	24,6	12,12	-16,26		

\*) Ca. 2 Minuten nach Mischung der Lösungen der Lösungen tritt Ausfällung ein.

Tabelle 2. Der Chelateffekt bei den höheren Homologen der EDTA

Chel	-ΔH in log K-Einheiten								T ΔS 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
Mn <sup>2+</sup>	4,5	0,4	0	-0,9	-0,5	-0,6	3,6	-1,8	-2,4	-0,5	-0,5	-0,2	0,9	2,2	2,4	-0,4	0	-0,4
Fe <sup>2+</sup>	2,2	1,4	1,3	-1,2	-1,1	-1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co <sup>2+</sup>	2,4	1,7	1,7	-0,5	-0,9	-1,0	-1,0	-2,2	-2,9	-1,8	-0,7	0,6	2,8	3,4	3,9	4,6	-1,3	-0,2
Ni <sup>2+</sup>	2,7	2,2	1,4	-2,1	-2,1	-2,3	-0,1	-0,7	-0,5	-0,7	0,6	2,8	2,9	2,9	-1,9	-1,4	-2,7	-2,9
Cu <sup>2+</sup>	1,9	2,0	1,4	-0,7	-	-1,1	-3	-3,3	-4,2	-0,9	-	-1,4	4,9	5,3	5,5	0,2	-	0,3
Zn <sup>2+</sup>	2,1	1,2	0,9	-1,4	-1,4	-1,4	-0,8	-2,7	-1,8	-2,3	-1,4	-1,1	2,9	3,9	2,7	0,9	0	-0,3
Cd <sup>2+</sup>	4,0	1,4	-0,5	-0,9	-0,6	-0,5	1,3	-1,4	-3,3	-2,1	-2,2	-2,0	2,7	2,8	2,8	1,6	1,6	1,5

Um die thermodynamischen Grössen der Komplexbildung mit Mim und Im [2] zu vergleichen, berechnet man zweckmässig die Werte für die Reaktion:



Die so erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Mim bildet mit allen Metallionen stabilere Komplexe. Die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe sind bis zu  $1,15 \log K$ -Einheiten und die der 1:2-Komplexe um  $2,3 \log K$ -Einheiten grösser als mit Im. Die Aufteilung der Änderung der freien Energie der Reaktion (II) in Enthalpie- und Entropieglieder zeigt deutlich, dass bei fast allen untersuchten Gleichgewichten die Entropie zunimmt. Die Methylgruppe des Methyliminodiacetat-Ions ist zweifellos für dieses Verhalten verantwortlich. Man kann sich vorstellen, dass dieser Substituent so viel Platz braucht, dass die zwei Carboxylatgruppen bei Mim näher zusammengedrückt sind als bei Im. Es folgt daraus, dass das elektrische Feld von Mim konzentrierter und deshalb stärker ordnungsproduzierend auf die Wassermolekeln als das von Im wirkt. Diese werden dann bei der Komplexbildung in grösserer Zahl freigesetzt als mit Im als Ligand, womit  $\Delta S$  für die Reaktion (II) positiv wird. Natürlich begünstigt auch die relative grössere Starrheit der Carboxylatgruppen des Methyliminodiacetat-Ions entropisch dessen Komplexbildung. Aus Tab. 3 erkennt man zudem, dass bei der Bildung der 1:1-Komplexe der grösseren Kationen mit Methyliminodiacetat-Ion negativere Enthalpiewerte erhalten werden. Die Chel-Werte, für EDTA und dessen höheren Homologen nach (1) berechnet, sind in Tab. 2 angeführt. Wie man aus Tabelle 3 erkennt, sind aber die Unterschiede in den thermodynamischen Daten der Komplexbildungsreaktionen mit Iminodiacetat-Ion und Methyliminodiacetat-Ion als Liganden klein, so dass die Chel-Werte mit Mim als Vergleichsligand gleich interpretiert werden können wie diejenigen mit Im [2]. Jene Schlussfolgerungen können wie folgt zusammengefasst werden:

a) Die Änderung von Chel mit der Anzahl  $n$  Methylengruppen der Alkylenkette ist für  $n$  kleiner als 5 kein Entropie-, sondern hauptsächlich ein Enthalpie-Effekt.

b) Man erkennt zwei Gruppen von Metallionen, die sich bei der Komplexbildung mit den Alkylen-bis-iminodiacetaten unterschiedlich verhalten. Die Komplexe der Erdalkali-Ionen,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und der dreiwertigen Kationen der seltenen Erden mit Trimethylendiamintetraacetat-Ion weisen wesentlich kleinere Chel- und  $-\Delta H$ -Werte auf als mit EDTA als Ligand. Bei  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  nehmen die Chel-Werte erst mit Pentamethylendiamintetraacetat-Ion als Ligand stark ab.

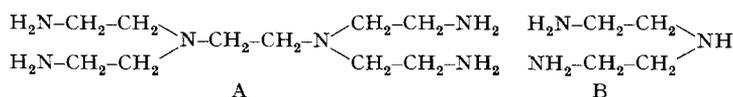
c) Auch bei der Verwendung von «dimensionslosen»  $\Delta G$ - und  $\Delta S$ -Werten [5] verschwinden die  $\Delta S$ -Effekte nicht. Ähnliche  $\Delta S$ -Effekte liegen bei den Polyamin-komplexen vor. So ergibt z. B. der Vergleich zwischen den Bildungsentropien der Metallkomplexe von NNN'-Tetra(2-aminoäthyl)-äthylendiamin (Formel A) und Di-(2-aminoäthyl)-amin (Formel B) [6], dass bei der Komplexbildung mit A  $\Delta S$  grösser ist als bei der Bildung des 1:2-Komplexes mit B. Die Zunahme beträgt: bei  $\text{Co}^{2+}$   $20 \text{ cal M}^{-1}\text{grad}^{-1}$ ; bei  $\text{Ni}^{2+}$   $19,5 \text{ M}^{-1}\text{grad}^{-1}$ ; bei  $\text{Cu}^{2+}$   $10,5 \text{ M}^{-1}\text{grad}^{-1}$  und bei  $\text{Zn}^{2+}$   $15,5 \text{ M}^{-1}\text{grad}^{-1}$ .

d) Eine starke Abnahme der  $\Delta S$ -Werte erfolgt erst bei den Komplexen des Pentamethylendiamintetraacetat-Ions.

Selbstverständlich sollen alle diese Resultate nicht überschätzt werden, da die Berechnung von Chel nur in erster Näherung ermittelt wurde. Es gibt nämlich andere

Tabelle 3. *Thermodynamische Daten für die Reaktion (II)*

	$\log K_1$	$\Delta G_1$ in Kcal M <sup>-1</sup>	$\Delta H_1$ in Kcal M <sup>-1</sup>	$\Delta S_1$ in cal M <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>	$\log K_2$	$\Delta G_2$ in Kcal M <sup>-1</sup>	$\Delta H_2$ in Kcal M <sup>-1</sup>	$\Delta S_2$ in cal M <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	0,2	-0,3	1,21	5,1				
Ba <sup>2+</sup>	0,9	-0,9	-0,9	1,2				
Sr <sup>2+</sup>	0,6	-0,5	-1,3	-1,6				
Ca <sup>2+</sup>	1,15	-1,6	-1,9	-1,1				
Mg <sup>2+</sup>	0,5	-0,7	0,2	2,9				
Mn <sup>2+</sup>	1,1	-1,4	-0,5	3,1				
Co <sup>2+</sup>	0,7	-0,9	0,3	4,0	1,6	-2,2	-0,5	8,7
Ni <sup>2+</sup>	0,5	-0,7	0,3	3,9	1,6	-2	1,8	11,9
Cu <sup>2+</sup>	0,5	-0,7	0,7	4,4	1,2	-1,6	-1,2	1,6
Zn <sup>2+</sup>	0,4	-0,5	0	2,0	1,5	-2	0,1	6,9
Cd <sup>2+</sup>	1,0	-0,6	-0,4	3,2	2,3	-3,1	-1,7	4,6
Pb <sup>2+</sup>	0,6	-0,8	-0,2	1,9				



Parameter, die in Chel eingehen, wie z. B. die unterschiedliche Basizität der Liganden. Zudem ist die Stereochemie der Komplexe  $M(\text{Mim})_2$  und  $M(\text{EDTA})$  verschieden, da bei den 1:2-Komplexen mit Mim die zwei Stickstoffe nicht benachbart sind, wie dies bei  $M(\text{EDTA})$  der Fall ist [7].

Herr J. Bossy, cand. dipl. ing. chem. ETH, hat die kalorimetrischen Messungen ausgeführt, wofür ihm an dieser Stelle bestens gedankt sei.

## SUMMARY

The enthalpy changes involved in the metal complex formation with methyliminodiacetate-ion have been determined, using a direct calorimetric method. The thermodynamic data obtained are used to calculate the chelate effect with the EDTA-homologous  $(-\text{OOC}-\text{CH}_2)_2 = \text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N} = (\text{CH}_2-\text{COO}^-)_2$  as ligand.

Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. ANDEREGG, Komplexone XXXIV in «*Essay in Coordination Chemistry*», W. SCHNEIDER, G. ANDEREGG & R. GUT, Herausgeber; Birkhäuser Verlag, Basel 1964, S. 75.
- [2] G. ANDEREGG, *Helv.* **47**, 1801 (1964).
- [3] G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER & H. SENN, *Helv.* **38**, 1147 (1855).
- [4] G. ANDEREGG, *Helv.* **46**, 1833 und 2813 (1963).
- [5] A. W. ADAMSON, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1578 (1954).
- [6] M. CIAMPOLINI, P. PAOLETTI & L. SACCONI, in «*Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*», S. 303, Herausgeber S. Kirschner, The Macmillan Company, New York 1961.
- [7] A. E. MARTELL, in «*Essay in Coordination Chemistry*», S. 52.