

- [9] P. SCHINDLER, H. ALTHAUS & W. FEITKNECHT, *Helv.* **47**, 982 (1964).
 [10] G. BRAUER, «Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie», Bd. 2, S. 901, Ferdinand Enke, Stuttgart 1962.
 [11] G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, *Acta chem. scand.* **11**, 731 (1957).
 [12] W. FORSLING, S. HIETANEN & L. G. SILLÉN, *Acta chem. scand.* **6**, 901 (1952).
 [13] P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, F. HOFER & W. MINDER, *Helv.* **48**, 1204 (1965).
 [14] D. D. WAGMAN *et al.*, NBS Technical Note 270-1, Washington D.C. 1965.
 [15] C. BERECKI, G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, «Copper, Silver and Gold Potentials», Preliminary report to Analytical Section IUPAC, July 1953.
 [16] C. BERECKI-BIEDERMANN, *Arkiv Kemi* **9**, 175 (1956); L. A. McDOWELL & H. L. JOHNSTON, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 2009 (1936); D. D. PERRIN, *J. chem. Soc.* **1960**, 3189.

215. Zur Deutung der thermodynamischen Daten von Komplexbildungsreaktionen I

von G. Anderegg

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(27. IX. 68)

Summary. The free enthalpy of complex formation, corrected for the involved change of the number of particles, is described as a sum: $\Delta G_{ta} + \Delta G_{tu}$ ($= \Delta G - \Delta G_m$), which permits the separation of the temperature dependent terms. Following GURNEY, it is supposed that the temperature dependent free enthalpy ΔG_{ta} varies in the same way as the reciprocal of the dielectric constant of the solvent. This model furnishes some relations which permit a correct description of the complex formation in terms of an electrovalent and of a nonelectrovalent interaction.

Ein Vergleich der Werte der thermodynamischen Grössen ΔH und ΔS von Komplexbildungsreaktionen in wässrigen Lösungen zeigt eindrücklich, dass zwischen ihnen und der Natur der Bindungen im Komplex ein Zusammenhang besteht. Für Assoziate mit ausgesprochen elektrostatischen Bindungen findet man positive Werte von ΔH und ΔS , bei ausgeprägt kovalentem Charakter der Bindungen hingegen negative Werte¹⁾ (siehe Tabelle 1, Komplexe mit F^- , TP^{5-} einerseits, und dem Phosphin DOP andererseits). Bei diesen Überlegungen nimmt man als Bezugszustand die Aquo-

Tabelle 1. *Thermodynamische Daten²⁾ der Reaktion: $M + n L \rightarrow M L_n$*

M	L	n	Ionenstärke	T	ΔG_n	ΔH_n	ΔS_n	Lit.
Al^{3+}	F^-	1	0	25	- 9,54	2,1	39	[2]
Ca^{2+}	TP^{5-}	1	0,1 ($(CH_3)_4NNO_3$)	20	- 8,45	3,3	40	[3]
Mg^{2+}	TP^{5-}	1	<i>id.</i>	20	- 9,45	4,34	47	[3]
Ag^+	DOP	1	1 (KNO_3)	22	- 15,97	- 19,3	- 11,3	[4]
Hg^{2+}	DOP	2	<i>id.</i>	22	- 50,37	- 52,8	- 8,2	[4]

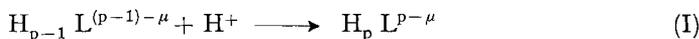
TP^{5-} : Tripolyphosphat-Ion; DOP: Diäthyl- β -oxyäthylphosphin

¹⁾ Die thermodynamischen Daten der Komplexbildungsreaktionen wurden schon mehrmals diskutiert [1].

²⁾ Die ΔH - und ΔG -Werte sind immer in kcal Mol⁻¹ und die ΔS -Werte in cal Mol⁻¹ grad⁻¹ angegeben.

ionen bei den experimentell eingehaltenen Bedingungen. Die Ausdrücke Kovalenz und Elektrovalenz werden demnach im relativen – d.h. bezüglich der Aquoionen – und nicht im absoluten Sinne verwendet. In dieser Arbeit wird untersucht, ob sich dieses Verhalten in einfacher und allgemeiner Weise ausdrücken lässt. Dabei wird ein von GURNEY [5] und HAMMETT [6] entwickeltes Modell über die Temperaturabhängigkeit elektrostatischer Wechselwirkungen in polaren Lösungsmitteln herangezogen und erweitert.

1. Das Modell von GURNEY und HAMMETT. – Protonenanlagerungen vom Typus (I) sind seit langem eingehend untersucht worden. Von besonderem Interesse ist die



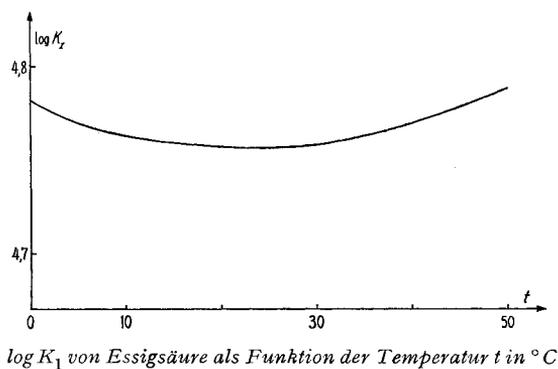
Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur, wenn im Diagramm $\log K_1$ vs. T ein Minimum auftritt, d.h. wenn $d \log K_1/dT$ und somit die Reaktionsenthalpie ΔH_1 bei einer bestimmten Temperatur T_1 gleich Null wird. Als Beispiel sei die Protonierung einfacher Anionen wie Acetat, Formiat und Propionat erwähnt. Die Figur illustriert die Verhältnisse für die Protonierung von Acetat [7]. Eine Interpretation dieses Verhaltens wurde vor etwa 30 Jahren von GURNEY [8] vorgeschlagen. Diese ging von der Annahme aus, die freie Enthalpie ΔG könne als Summe eines temperaturunabhängigen Terms ΔG_{tu} und eines temperaturabhängigen ΔG_{ta} sowie eines «kratischen» Terms ΔG_{m} dargestellt werden, welcher die Änderung der Teilchenzahl in (I) berücksichtigt. Man setzt also:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{tu}} + \Delta G_{\text{ta}} + \Delta G_{\text{m}}. \quad (1)$$

Somit ist $\Delta G - \Delta G_{\text{m}}$ die für Mischungseffekte korrigierte Änderung der freien Enthalpie mit ΔG_{m} nach (2).

$$\Delta G_{\text{m}} = -\nu RT \ln 55 \quad (2)$$

ν = Differenz der Zahl der Teilchen zur Rechten und zur Linken in (I).



Die Separierung (1) entspringt dem Gedanken, die elektrostatische Energie von (I) im polaren Lösungsmittel sei temperaturabhängig, im Gegensatz zu jenen Wechselwirkungen, welche mit dem kovalenten Charakter im Bindungssystem (eines Gleichgewichtspartners) verbunden sind. Demnach entspricht ΔG_{ta} dem elektrostatischen und ΔG_{tu} dem kovalenten Anteil der freien Enthalpie von (I) [8]. Diese *a priori*

nicht streng zu begründende Separierung ermöglicht es jedoch, die Grösse ΔG_{ta} als Funktion der Temperatur einzuführen, und zwar ganz einfach über die temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers lässt sich als Funktion der absoluten Temperatur T in der folgenden empirischen Beziehung ausdrücken [9]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-T/\theta} \quad (3)$$

mit $\varepsilon_0 = 305,7$ und der charakteristischen Temperatur $\theta = 219$. Die freie Bildungsenthalpie ΔG wird dann wie folgt von der Temperatur abhängen:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_{\text{m}} + \Delta G_{\text{ta}} + \Delta G_{\text{tu}} = -\nu RT \ln 55 - s/\varepsilon - u \\ &= -\nu RT \ln 55 - s' e^{T/\theta} - u \end{aligned} \quad (4)$$

mit u , s und s' als Konstanten. Die erste Ableitung von $\log K (= \Delta G/2,3 RT)$ nach T :

$$d \log K/dT = \frac{(s' e^{T/\theta} T/\theta) - u - s' e^{T/\theta}}{2,3 RT^2} = \frac{(T/\theta - 1) s' e^{T/\theta} - u}{2,3 RT^2} \quad (5)$$

wird für die Bestimmung der T -Werte, die den Extrema von $\log K$ entsprechen, verwendet. Es zeigt sich, dass der Ausdruck $\log K$ nur für eine bestimmte Temperatur T_1 ein Minimum erreicht [10], für welche folgende Beziehung gilt:

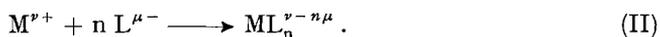
$$T_1 = \theta \left(1 + \frac{a}{s' e^{T_1/\theta}} \right) = \theta \left(1 + \frac{\Delta G_{\text{tu}}}{\Delta G_{\text{ta},1}} \right). \quad (6)$$

$\Delta G_{\text{ta},1}$ ist die freie «elektrostatische» Bildungsenthalpie bei der Temperatur T_1 . Gleichung (6) erlaubt die Berechnung der Temperatur T_1 für verschiedene Werte des Verhältnisses $\Delta G_{\text{tu}}/\Delta G_{\text{ta},1}$ (siehe Tabelle 2). Man entnimmt Tab.2, dass T_1 nur dann in den Bereich realisierbarer Temperaturen wässriger Lösungen (bei Atmosphärendruck) fällt, wenn dem Term ΔG_{ta} ein wesentliches Gewicht zukommt. In der Grenze $\Delta G_{\text{tu}} \rightarrow 0$ wird T_1 nach (6) -54°C , und für $\Delta G_{\text{ta}} \rightarrow 0$ verschwindet die Temperaturabhängigkeit. Das Auftreten von Minima von K hängt also mit der Änderung der elektrostatischen Wechselwirkungen zusammen, die proportional $1/\varepsilon$ sind und mit zunehmender Temperatur ausgeprägter den Wert von K bestimmen. Bei Protonierungsreaktionen fällt T_1 oft in den Bereich 0° bis 100°C . GURNEY verwendete das gegebene Modell auch zur qualitativen Interpretation der thermodynamischen Daten einiger Fe^{3+} -Assoziate.

Tabelle 2. Berechnung der Temperatur T_1 für verschiedene Werte des Verhältnisses $\Delta G_{\text{tu}}/\Delta G_{\text{ta},1}$ mit Gleichung (6)

$\Delta G_{\text{tu}}/\Delta G_{\text{ta},1}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8
T_1	219	263	307	351	394
t in $^\circ\text{C}$	-54	-10	34	78	121

2. Erweiterung des Modells von GURNEY und HAMMETT auf Komplexbildungsreaktionen. – Wir werden im folgenden zeigen, dass das oben erläuterte Modell auch bekannte thermodynamische Daten von Komplexbildungsreaktionen des Typs (II)



verständlich machen kann. Man benützt die Gleichungen (4), (7) und (8), um die «erwartete» Temperaturabhängigkeit der Grössen ΔG , ΔH und ΔS wiederzugeben, wobei von (4) auszugehen ist:

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \nu R \ln 55 + e^{T/\theta} s'/\theta, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T \Delta S = -\nu RT \ln 55 - s' e^{T/\theta} - u + \nu RT \ln 55 + s' e^{T/\theta} T/\theta \\ &= -u - s' (1 - T/\theta) e^{T/\theta}. \end{aligned} \quad (8)$$

In Tabelle 3 sind derart erhaltene Werte thermodynamischer Grössen für zwei Extremfälle angeführt:

a) Es liegen im Sinne von GURNEY und HAMMETT bei (II) ausschliesslich elektrostatische Wechselwirkungen vor.

b) Es gibt überhaupt keine Wechselwirkungen des Typs a), oder diesen zukommende Beträge für Partner zur Linken und zur Rechten in (II) sind gleich gross.

Tabelle 3. Erwartete Werte und Vorzeichen der thermodynamischen Funktionen für Reaktionen des Typus (II) nach Annahmen a) und b) (siehe Text)

	a) $\Delta G_{\text{tu}} = u = 0$	b) $\Delta G_{\text{ta}} = s = 0$
ΔH	$-(1 - T/\theta) s' e^{T/\theta}$ (positiv, da $T > \theta$)	$-u$ (negativ)
ΔS	$s' e^{T/\theta} / \theta + \nu 7,9$ (siehe Text)	$\nu 7,9$ (negativ)
$\partial \Delta H / \partial T$	$T s' e^{T/\theta} / \theta^2$ (positiv)	0

Im Falle a) hängt das Vorzeichen der Bildungsentropie ΔS von den Werten der zwei Parameter s' und ν ab. Weil s' positiv ist, muss auch $\Delta S - \nu R \ln 55$ positiv sein. Das Glied $R \ln 55$ beträgt $7,9 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$. Die Daten der Tabellen 1 und 4 lassen sich mit den Kolonnen a) und b) in Tabelle 3 in Beziehung bringen. Tabelle 4 enthält hauptsächlich Daten aus den letzten Arbeiten von IZATT, CHRISTENSEN und Mitarbeitern. Der Bindung zwischen dem zweiwertigen Quecksilber-Ion und den einfach geladenen Anionen Cl^- , I^- und CN^- (siehe Tab. 4) wird allgemein ein in dieser Reihe zunehmend kovalenter Charakter zugeschrieben, und tatsächlich werden die Bildungs-

Tabelle 4. Thermodynamische Daten von Komplexbildungsreaktionen

	μ	T	ΔH_1	ΔS_1	ΔH_2	ΔS_2	Lit.
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^-$	0,5	8	- 6,75	9,0	- 14,05	13,7	[11]
<i>id.</i>		25	- 5,5	12,4	- 12,75	17,7	[11]
<i>id.</i>		40	- 5,6	12,2	- 12,5	18,4	[11]
$\text{Hg}^{2+} + \text{I}^-$	<i>id.</i>	8	- 18,9	- 5,3	- 34,0	- 6,7	[11]
<i>id.</i>		25	- 18	- 1,5	- 34,15	- 5,7	[11]
<i>id.</i>		40	- 17,3	1,5	- 34,5	- 4,9	[11]
$\text{Hg}^{2+} + \text{CN}^-$		25	- 23,0	0,7	- 48,5	- 14,1	[12]
$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^-$		25	$(\Delta H_4 = - 43,2; \Delta S_4 = - 7)$				[13]
$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{CN}^-$		25	$(\Delta H_4 = - 27,8; \Delta S_4 = - 3,4)$				[14]
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^-$		25	$(\Delta H_6 = - 85,77; \Delta S_6 = - 125,9)$				[15]
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^-$		25	$(\Delta H_6 = - 70,14; \Delta S_6 = - 35,7)$				[15]
$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{phen}$		20	$(\Delta H_3 = - 33; \Delta S_3 = - 15,4)$				[16]
phen = 1,10-phenanthrolin							

thalpien und -entropien immer negativer, was mit den Aussagen der Kolonne b) in Tabelle 3 übereinstimmt. Die Bildungsenthalpie des Iodokomplexes ändert mit der Temperatur weniger als jene des Chlorokomplexes, wie das erwartet würde, denn der Tabelle 3 ist zu entnehmen, dass für $\Delta G_{\text{ta}} = 0$ der Quotient $\partial \Delta H / \partial T$ Null betragen sollte. Wird der Term ΔG_{ta} wesentlicher, dann sollte nach Tabelle 3 die Bildungsenthalpie mit der Zunahme der Temperatur zunehmend positiver werden. Dies gilt z. B. für alle in HARNED & OWEN'S «Physical Chemistry of Electrolytic Solutions» [7] angeführten Daten für Protonierungsreaktionen. In der Tat lässt sich die Bildungsenthalpie mit der Beziehung $\Delta H = -A + C T^2$ darstellen, wobei A und C positive Konstanten sind. Aus Tabelle 3 ist zudem zu entnehmen, dass die Bildungsentropie für «kovalente» Komplexe negativ ist und maximal $\nu \cdot 7,9 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ beträgt. Sämtliche hier tabellierten ΔS -Werte fallen in diesen Bereich. Einzig die Bildungsentropie des Komplexes des zweiwertigen Eisens ist viel negativer als der erwartete minimale Wert ($-5 \cdot 7,9$ e.u.). In diesem Falle lässt sich aber die Bildungsentropie nicht direkt aus der freien Enthalpie und der Enthalpie der betreffenden Reaktion mit der GIBBS-HELMHOLTZ'schen Gleichung berechnen, da die nötige Stabilitätskonstante wegen der langsamen Komplexbildung nicht direkt bestimmt werden kann. Wahrscheinlich ist die Diskrepanz für diese Reaktion nicht der Änderung der d -Elektronenkonfiguration zuzuschreiben, da kein solcher Effekt bei der Bildung des «low-spin» Fe_{II} -Trisphenanthrolinkomplexes beobachtet wird. Die Übereinstimmung der Aussagen dieses einfachen Modells mit anderen Befunden hat uns veranlasst, anhand der erhaltenen Beziehungen auch die quantitativen Verhältnisse zu prüfen. Man kann z. B. mit Hilfe der angegebenen Beziehungen die verschiedenen thermodynamischen Grössen ΔG_{ta} , ΔG_{tu} , ΔH_{ta} und ΔH_{tu} berechnen. Hierzu werden zuerst mit Gleichung (7) die Konstante s' aus den experimentell erhaltenen ΔS -Werten und der Term ΔG_{ta} aus den bekannten ν -Werten berechnet³⁾. Die Grösse $\Delta G_{\text{tu}} = \Delta H_{\text{tu}}$ wird dann als Differenz wie folgt erhalten:

$$\Delta G_{\text{tu}} = \Delta G - \Delta G_{\text{m}} - \Delta G_{\text{ta}}.$$

Die derart erhaltenen Daten $\Delta G_{\text{tu}} (= u)$ und s' erlauben zudem die Berechnung der Temperatur T_1 mittels Gleichung (6). Solche Rechnungen wurden z. B. mit den thermodynamischen Daten für die Bildung der EDTA-Komplexe [17] ausgeführt (siehe Tab. 5). Die erhaltenen T_1 -Werte stehen mit den experimentellen ΔH -Werten nicht im Widerspruch. Aus (8) ist nämlich zu erwarten, dass mit der Zunahme der

Tabelle 5. Berechnete ΔH - und ΔG -Beiträge für die Bildung einiger EDTA-Komplexe aus den Messwerten gültig bei 20°C [17]

Berechnete T_1 -Werte aus ΔG_{tu} und s'

	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG_{ta}	ΔH_{ta}	$\frac{\Delta G_{\text{tu}}}{\Delta H_{\text{tu}}}$	$T^\circ \text{C}$
Mg^{2+}	-11,7	3,5	51,7	-13,1	4,4	- 0,9	- 35
Ca^{2+}	-14,4	-6,6	26,6	- 7,6	2,6	- 9,1	>100
Mn^{2+}	-18,5	-4,6	47,6	-12,2	4,1	- 8,7	67
Cu^{2+}	-25,2	-8,2	58,2	-14,5	4,9	-13,1	90
La^{3+}	-20,8	-2,8	61,4	-15,2	5,1	- 7,9	47

³⁾ Man kann auch direkt folgende Beziehungen verwenden: $\Delta G_{\text{ta}} = \theta (\Delta S - \nu \cdot 7,9)$, $\Delta H_{\text{ta}} = (T - \theta) (\Delta S - \nu \cdot 7,9)$.

Temperatur die Bildungsenthalpie nur positiver werden kann und zudem positiv ist, falls die Messtemperatur höher als T_1 ist. Erwartungsgemäss ist nur im Falle der endothermen Bildungsreaktion von MgEDTA die Temperatur T_1 kleiner als die Messtemperatur (20°C).

Interessanterweise ist ΔH_{tu} für die Bildung von CaEDTA und LaEDTA etwa gleich gross wie für MnEDTA, während der grösste Betrag für CuEDTA der Erwartung (aufgrund der Ligandfeldstabilisierung) entspricht. Es muss jedoch eine grundsätzliche Einschränkung in der Aussage unterstrichen werden: Die mögliche Änderung der Koordinationszahl und -geometrie beim Übergang von Aquoion zum Komplex ist in den berechneten Beiträgen nicht berücksichtigt. Die entsprechenden Beiträge in ΔH und ΔS für die Dehydratation der Reaktanden können natürlich wesentlich verschieden sein, falls bei der Bildung der Komplexe mit einem gegebenen Liganden nicht immer die gleiche Anzahl koordinierter Wassermolekeln freigesetzt werden.

Sehr aufschlussreich ist der Befund, dass die Werte ΔH_{tu} und nicht ΔH einer Reihe von N-Liganden linear von der Anzahl m der koordinierten H-Atome abhängen (siehe Tab. 6). Die in Tabelle 6 angeführten Komplexbildner enthalten sowohl Stickstoff- wie auch Sauerstoffatome als Liganden. Ein beträchtlicher ΔH_{tu} -Beitrag ergibt sich vor allem dann, wenn das Metall-Ion andere Ligandatome als Sauerstoff koordiniert. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass zwischen ΔH_{tu} und der Zahl m der koordinierten N-Atome ein direkter Zusammenhang besteht.

Tabelle 6. ΔH - und ΔH_{tu} -Werte gültig für die Bildung von Cu^{2+} -Komplexen mit N,O-Liganden

	EDTA	NTA [18]	Im [19]	NH_3 [20]	en [21]	DTPA [22]	dien [23]
ΔH	- 8,2	- 1,9	- 4,5	- 5,9	- 13	- 13,6	- 18
ΔH_{tu}	- 13,1	- 6,4	- 7,6	- 6,5	- 14	- 18,1	- 19,6
$\Delta H_{\text{tu}}/m$	- 6,6	- 6,4	- 7,6	- 6,5	- 7	- 6	- 6,5

NTA = Nitrilotriacetat; Im = Iminodiacetat; en = Äthylendiamin; DTPA = Diäthylentriamin-pentaacetat; dien = Diäthylentriamin

Eine vollständigere Zusammenstellung der $\Delta H_{\text{tu}}/m$ -Werte ist in Tabelle 7 zu finden. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Komplexbildung mit den folgenden Liganden in der Reihenfolge: NH_3 [19] [24]; $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ [20] [25]; $(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{NH}$ [22]; $(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2)_2$ [26]; $(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$ [27]; $(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{NH}$ [28]; $[(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{N-CH}_2]_2$ [29]; $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{COO}^-$ [30]; $(\text{-OOCCH}_2)_2\text{NH}$ [19]; $(\text{-OOCCH}_2)_2\text{NCH}_3$ [31]; $(\text{-OOCCH}_2)_3\text{N}$ [18]; $[(\text{-OOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2]_2$ [17]; $(\text{-OOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2)_2\text{CH}$ [19]; $[(\text{-OOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2]_2$ [19]; $[(\text{-OOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2]_2\text{N-CH}_2\text{-COO}^-$ [22]. Falls verschiedene Komplexe ML_n mit $n = 1, 2, \dots$ gebildet werden, sind die entsprechenden Zahlen in der natürlichen Reihenfolge von n angegeben, durch Schrägstrich getrennt und beziehen sich auf die Brutto-Komplexbildung. Die Zahlen für die verschiedenen Liganden sind durch einen Strichpunkt getrennt. m ist die Zahl Stickstoffatome des verwendeten Liganden. Es zeigt sich, dass in manchen Fällen eine bessere Konstanz von $\Delta H_{\text{tu}}/m$ besteht, falls eine kleinere Zahl für m eingesetzt wird. Diese speziellen Werte von m sind dann nach der Angabe von $\Delta H_{\text{tu}}/m$ in Klammern zu finden. So wird z. B. für den Komplex des siebten Liganden der erwähnten Reihe mit Cu^{2+} $\Delta H_{\text{tu}}/m = 4,4$ bzw. $6,6(4)$ angegeben, was bedeutet, dass 4,4 für $m = 6$ und 6,6

für $m = 4$ gilt. Ganz allgemein ist die Konstanz der $\Delta H_{\text{tu}}/m$ -Werte in befriedigendem Einklang mit dem schon besprochenen Modell.

Tabelle 7. $\Delta H_{\text{tu}}/m$ -Werte (siehe Text)

Cu^{2+}	6,1/6,1/6/5,8; 7,03/6,55; 6,5/4,7 bzw. 7 (4); 5,9; 5,6; 5,7 bzw. 6,8 (4); 4,4 bzw. 6,6 (4); 8,7/8,5; 7,6/7,5; 7,2/8,1; 6,4/6,8; 6,5; 6,4; 5,6; 6,0
Ni^{2+}	4,6/4,3/4,4/4,2/3,9/3,9; 5/4,8/4,7; 4,2/4,4; 4; 4,3; 4,1; 3,6 bzw. 4,4 (5); 5,9; 7,1/6,5; 7,1/6,2; 6,4/6,4; 6,2; 5,8; 5,8; 5,4
Co^{2+}	; 3,9/3,8/3,8; 3,2/3,3; 3,1; 3,3; 3,2; 2,8 bzw. 3,7 (5); 4,3/4,1; 4,5/4,9; 4,6/5; 4,2/4,8; 4,6; 3,9; 3,6; 4,7
Mn^{2+}	; 1,8/1,8/2; ; 1,0; 1,2; 1,1; 1,6; ; ; 2/2,1; 2/4; 4,3; 1,2; 0,6; 3,7
Zn^{2+}	; 4/3,5/3,7; 2,85/3,1; 2,9; 4; 3,4; 2,85 bzw. 4,2 (4); 5,1; 4,7/4,9; 4,6/5,2; 4,9/4,4; 4,9; 3,7; 4,14; 3,4
Cd^{2+}	; ; ; ; ; ; ; 1,3/4,4; 3,1/5,4; 6,9/6,5; 6,5; 4,6; 3,8; 5,5
Ca^{2+}	; ; ; ; ; ; ; 1,25; 3,1; 3,8/5; 4,5; 2,2; 1,6; 2,9
Mg^{2+}	; ; ; ; ; ; ; -0,6; -0,6; -0,9; 0,9; 4,1; 3,7; 1,4

Man bemerkt für manche carboxylathaltigen Liganden eine Zunahme der berechneten Grösse. Eine deutliche Abnahme von $\Delta H_{\text{tu}}/m$ ist dagegen für die Komplexe mit Polyaminen mit $m > 4$ zu finden. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass kondensierte Chelatringe oft gespannt sind und demzufolge nicht alle N-Atome des Liganden koordiniert werden. Eine Änderung der Koordinationszahl des Zentral-Ions führt dagegen zu stark abweichenden Werten für $\Delta H_{\text{tu}}/m$ (siehe Mn^{2+} mit EDTA). Die Werte für Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Komplexe zeigen eine wenig ausgeprägte Konstanz. Vermutlich muss man für diese Daten auch nicht-elektrostatische Beiträge für die Assoziation der Carboxylatgruppen annehmen, die übrigens auch für die Assoziation mit den anderen Metall-Ionen im ähnlichen Ausmass (siehe Tab. 7) anzunehmen sind. Es fragt sich dann, warum die Aufteilung (1) zu einer plausiblen Interpretation der thermodynamischen Daten der Komplexbildung führen kann. Die Vorstellung, dass die freie Enthalpie $\Delta G - \Delta G_{\text{m}}$ mit $-s/\epsilon$ identifiziert werden kann, falls nur elektrostatische Kräfte bei einer Assoziationsreaktion beteiligt sind, lässt sich verstehen, wenn man bedenkt, dass in diesem Falle der wesentlichere ΔG -Beitrag aus der Verminderung des elektrischen Feldes ($\alpha 1/\epsilon$) in der Lösung durch die partielle oder totale Neutralisation der Ladungen der entgegengesetzt geladenen Reaktanden entsteht. Dies führt durch Freisetzen der immobilisierten H_2O -Molekeln zu Reaktionsprodukten, die im Vergleich zu den Reaktanden wesentlich weniger hydratisiert sind, und zwar mit einem grossen Entropiegewinn ($|T \Delta S| \gg |\Delta H|$). Was die Reaktionsenthalpie anbelangt, lassen die experimentellen Daten erkennen, dass sie gewöhnlich klein und positiv ist (ca. einige kcal Mol⁻¹). Die gemachte Annahme $\Delta G_{\text{ta}} = -s/\epsilon$ führt zu ΔH_{ta} -Werten, die im Vorzeichen und in der Grösse mit den experimentellen übereinstimmen, falls die Bindungen in den gebildeten Komplexen vorwiegend elektrostatisch sind. Es ist oft erörtert worden [31], dass die Änderung von K mit der Temperatur leicht erklärlich ist, wenn man annimmt, dass die elektrostatischen Kräfte zwischen Metall-Ion und Ligand in der gleichen Weise mit T variieren wie $1/\epsilon$. Im Komplex sind zwischen Ligand und Metall-Ion keine Lösungsmittelmolekeln anwesend, und folglich ist keine merkliche Änderung der Bindungskräfte mit T zu erwarten, d.h. eventuelle thermodynamische Beiträge dieser Art gehen in die temperaturunabhängigen Glieder ein. Die thermodynamischen Daten der Re-

aktionen dieses letzten Typs zeigen aber, dass durch Komplexbildung keine grossen ΔH -Beiträge erhalten werden, was auf eine Kompensation der verschiedenen einzelnen ΔH -Beiträge (Dehydratation und Komplexbildung) hindeutet. Dagegen ist die Entropieänderung ΔS , wie es auch die Separierung (1) verlangt, massgebend. Während der Abfassung dieser Arbeit hat HELGESON [32] einen Beitrag veröffentlicht, in welchem die thermodynamischen Daten von Reaktionen in wässriger Lösung zwischen 0 und 370°C in ähnlicher Weise wie hier in zwei Termen separiert werden. Es wird dabei in erster Linie diskutiert, welche Ausdrücke für den elektrostatischen und für den nicht-elektrostatischen Term verwendet werden müssen, um die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und den wenigen experimentellen Daten, besonders bei Temperaturen oberhalb 100°C, zu erhalten. Es zeigt sich dabei, dass das einfache Modell von GURNEY und HAMMETT im Temperaturbereich 0° bis 200°C eine sehr gute Approximation ist.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. J. P. WILLIAMS, *J. phys. Chemistry* 58, 121 (1954); E. UUSITALO, *Finska Kemists. Medd.* 67, 101 (1958); F. J. C. ROSSOTTI, in «Modern Coordination Chemistry», S. 1–75, Interscience, New York 1960; G. SCHWARZENBACH, *Adv. inorg. Chemistry Radiochemistry* 3, 257 (1961); S. AHRLAND, *Helv.* 50, 307 (1967).
- [2] W. M. LATIMER & W. L. JOLLY, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 1548 (1953).
- [3] G. ANDEREGG, *Helv.* 48, 1713 (1965).
- [4] M. MEIER, Dissertation ETH Zürich 1967.
- [5] R. W. GURNEY, «Ionic Processes in Solutions», McGraw-Hill Publ., London 1953.
- [6] L. P. HAMMETT, *J. chem. Physics* 4, 613 (1936).
- [7] H. S. HARNED & B. B. OWEN, «Physical Chemistry of Electrolytic Solutions», Reinhold Publ. Corp., New York 1950.
- [8] R. W. GURNEY, *J. chem. Physics* 6, 499 (1938).
- [9] G. AEKERLOEF, *J. Amer. chem. Soc.* 54, 4125 (1932); G. AEKERLOEF & O. L. SHORT, *ibid.* 58, 1241 (1936).
- [10] Siehe [5], S. 129.
- [11] J. J. CHRISTENSEN, R. M. IZATT, L. D. HANSEN & J. D. HALE, *Inorg. Chemistry* 3, 130 (1964).
- [12] J. J. CHRISTENSEN, R. M. IZATT & D. EATOUGH, *Inorg. Chemistry* 4, 1278 (1965).
- [13] J. J. CHRISTENSEN, R. M. IZATT, J. D. HALL, R. T. PACK & G. D. WATT, *Inorg. Chemistry* 2, 337 (1963).
- [14] R. M. IZATT, J. J. CHRISTENSEN, J. W. HANSEN & G. D. WATT, *Inorg. Chemistry* 4, 718 (1965).
- [15] G. D. WATT, J. J. CHRISTENSEN & R. M. IZATT, *Inorg. Chemistry* 4, 220 (1965).
- [16] G. ANDEREGG, *Helv.* 46, 2813 (1963).
- [17] G. ANDEREGG, *Helv.* 46, 1833 (1963).
- [18] G. ANDEREGG, *Experientia*, Suppl. IX, 75 (1964).
- [19] G. ANDEREGG, *Helv.* 47, 1801 (1964).
- [20] P. C. SCOTT, Thesis 1959, Minnesota, Univ. Microfilms 59–2370.
- [21] I. POULSEN & J. BJERRUM, *Acta chem. scand.* 9, 1407 (1955).
- [22] G. ANDEREGG, *Helv.* 48, 1722 (1965).
- [23] M. CIAMPOLINI, P. PAOLETTI & L. SACCONI, *J. chem. Soc.* 1967, 2994.
- [24] J. L. SCHULTZ, Thesis 1959, Minnesota, Univ. Microfilms 59–3764.
- [25] M. CIAMPOLINI, P. PAOLETTI & L. SACCONI, *J. chem. Soc.* 1960, 4553.
- [26] L. SACCONI, P. PAOLETTI & M. CIAMPOLINI, *J. chem. Soc.* 1967, 5115.
- [27] P. PAOLETTI, M. CIAMPOLINI & L. SACCONI, *J. chem. Soc.* 1963, 3589.
- [28] P. PAOLETTI & A. VACCA, *J. chem. Soc.* 1964, 5051.
- [29] M. CIAMPOLINI, P. PAOLETTI & L. SACCONI, *Ricerca sci.* 30 (II-A), 2148 (1960).
- [30] S. BOYD, J. R. BRAUNAU, H. S. DUNSMORE & G. H. NANCOLLAS, *J. chem. Eng. Data* 12, 601 (1967).
- [31] Siehe ROSSOTTI [1], S. 27.
- [32] H. C. HELGESON, *J. phys. Chemistry* 71, 3121 (1967).