

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Hopff & P. Gallegra*, 1. Mitteilung, *Helv. 51*, 253 (1968).
 [2] *H. Hopff & P. Gallegra*, 2. Mitteilung, *Helv. 51*, 553 (1968).
 [3] *P. Gallegra*, Dissertation Nr. 4286, ETH Zürich, 1969.
 [4] *J. Deuber*, Dissertation Nr. 4346, ETH Zürich, 1969.
 [5] *A. Said*, Dissertation Nr. 4390, ETH Zürich, 1969.
 [6] *J. D. Roberts, E. A. McElhill & R. Armstrong*, *J. Amer. chem. Soc.*, **71**, 2923 (1949); *Tzu-Shen Lin, Shih-Hui Wu, Lin-Yuen Hsu & T'ung-Yin Yü*, *Acta chim. sinica* **26**, 7 (1960) [*Chem. Abstr.* **55**, 18654 (1961)]; *R. G. Severson & R. J. Rosscup*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4552 (1954).
 [7] *B. S. Speck*, *J. org. Chemistry* **18**, 1697 (1953).
 [8] *J. B. Shoemith & A. Mackie*, *J. chem. Soc.* 2339 (1928).
 [9] *H. A. Clark, A. F. Gordon, C. W. Young & M. J. Hunter*, *J. Amer. chem. Soc.*, **73**, 3798 (1951).
 [10] *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation*, DRP, 280646 (1913).
 [11] *R. A. Benkeser & F. J. Riel*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3472 (1951).
 [12] *A. V. Topchiev, N. S. Namethin, Chan-Li Gu & N. A. Leonova*, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **175**, 107 (1957) [*Chem. Abstr.* **52**, 5323 (1958)].

12. Die Koordinationszahl von Lanthaniden: Thermodynamik der Ln^{III}EDTA-Mischkomplexe mit den Anionen der 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure, Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure¹⁾

von **G. Geier** und **U. Karlen**

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(14. X. 70)

Summary. The values of ΔG , ΔH and ΔS for the formation of the mixed 1:1:1 lanthanide EDTA complexes with the anions of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, iminodiacetic acid and nitrilotriacetic acid were determined by pH-titrations and a direct calorimetric method. These thermodynamic data are discussed and compared with those for the formation of the Ln(III)EDTA complexes. Contrary to current opinion it is concluded that all trivalent lanthanide aquoions have the same coordination number in dilute solution. However, in the series of the lanthanide EDTA complexes the coordination number changes between Sm and Tb. In this region, equilibria occur between two types of EDTA complexes with different numbers of coordinated water molecules:



The corresponding equilibrium constants could be evaluated. The coordination number changes also in many other Ln complexes along the lanthanide series, and similar equilibria occur.

Die chemischen Eigenschaften der dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden (Lanthaniden = Ln) werden weitgehend durch das Zusammenspiel von Ladung und Ionenradius bestimmt. Die variable Zahl der 4f-Elektronen wirkt sich komplexchemisch – ausgenommen bei Redoxreaktionen – kaum merkbar aus. Die Lanthaniden eignen sich deshalb vorzüglich für eine systematische Untersuchung des Einflusses der Grösse des Zentral-Ions auf das komplexchemische Verhalten innerhalb eines relativ grossen Ionenradienbereichs. Von besonderem Interesse ist dabei der Umstand, dass die Koordinationszahl (KZ.) in der Regel grösser als sechs ist. Da bei Komplexen

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen an der 11. Intern. Conference on Coordination Chemistry, Haifa (1968).

mit höherer KZ. oft mehrere Strukturen energetisch wenig unterschiedlich sind, ist zu erwarten, dass sich innerhalb der Lanthanidenreihe sowohl die Symmetrie als auch die KZ. bei gewissen Komplexen ändern kann. Die Bestimmung der KZ. bei den Ionen der Seltenen Erden ist jedoch ausserordentlich schwierig. So liefern weder magnetische noch spektroskopische Untersuchungen unmittelbare Auskunft über die Struktur der Koordinationssphäre. Zahlreiche physikalisch-chemische Methoden wurden schon eingesetzt, um wenigstens indirekt gewisse Aussagen über die Koordinationsgeometrie zu erhalten. Vielfach wurde auf Grund des nichtmonotonen Verlaufs verschiedener physikalisch-chemischer Parameter angenommen, dass die KZ. der Lanthaniden in ihren Aquoionen irgendwo in der Mitte der Reihe wechselt²⁾. Vor allem wurde auf Grund der Thermochemie der Komplexbildungsreaktionen mit ein- oder mehrzähligen Liganden L immer wieder auf einen KZ.-Wechsel geschlossen. Kinetische Untersuchungen über die Substitution koordinierter H₂O-Molekeln lieferten jedoch keinen zwingenden Grund zur Annahme eines KZ.-Wechsels bei den Ln³⁺-Aquoionen [2]. Wir wiesen schon damals darauf hin, dass der unstetige Verlauf von ΔH und ΔS bei den Komplexbildungsreaktionen mit Äthylendiamintetraacetat (= EDTA) [3], Nitrilotriacetat (= NTA) [4], Dipicolinat (= DIPIC) und Oxydiacetat (= DIGLYC) [5] nicht auf die Ln³⁺-Aquoionen, sondern im wesentlichen auf die entsprechenden LnL-Komplexe zurückzuführen sei. Bei derartigen Chelatkomplexen sind innerhalb der Ln-Reihe verschiedene strukturelle Änderungen möglich. So könnte Öffnung eines Chelatringes eine KZ.-Verminderung zur Folge haben, oder es könnte, trotz dem Bestehenbleiben sämtlicher Chelatringe, infolge der Lanthanidenkontraktion die Zahl der in der inneren Koordinationssphäre gebundenen H₂O-Molekeln wechseln.

Was die EDTA-Komplexe anbelangt, so haben *Hoard* und Mitarbeiter [6] klar gezeigt, dass im gesamten Ionenradienbereich der Lanthaniden das EDTA spannungsfrei als sexadentater Ligand wirken kann. Im kristallinen La(EDTA)-Komplex besitzt das La^{III} die KZ. neun, indem es noch drei H₂O bindet. Bei den EDTA-Komplexen der kleineren Ln^{III}-Ionen werden wahrscheinlich nur noch zwei H₂O direkt ans Zentral-Ion gebunden werden. Die früher gelegentlich vertretene Auffassung von einer wechselnden Zähligkeit des EDTA innerhalb der Lanthanidenreihe [7], ist heute unrealistisch. Selbst im Komplex des sehr viel kleineren Fe^{III}-Ions ist das EDTA sexadentat gebunden. Ausserdem findet noch ein H₂O Platz, so dass die KZ. von Fe^{III} in diesem Fall sieben beträgt [8]. Mittels geeigneter zwei-, drei- und vierzähliger Chelatliganden sollte es gelingen, die H₂O-Molekeln in den Ln(EDTA)(H₂O)_m⁻-Komplexen teilweise oder vollständig zu ersetzen. Die Analyse der thermodynamischen Grössen ΔG , ΔH und ΔS der entsprechenden Reaktionen müsste Aufschluss geben über die Koordinations- bzw. Hydratationsverhältnisse der EDTA-Komplexe und Aquo-Ionen der Lanthaniden. Tatsächlich haben gewisse Chelatliganden eine hinreichend grosse Koordinationstendenz, um die restlichen H₂O-Molekeln zu ersetzen, ohne dass die Chelatringe des EDTA aufgebrochen würden.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Thermodynamik der Bildung der Ln(EDTA)-Mischkomplexe mit den Anionen der 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (= OXS), Iminodiessigsäure (= IDA) und Nitrilotriessigsäure (= NTA). Eine

²⁾ Diesbezügliche Literaturhinweise finden sich in [1].

folgende Publikation wird sich mit der Kinetik des Wasseraustauschs in Ln(EDTA)-Komplexen befassen.

Experimentelles. – a) *Potentiometrische Bestimmung der Stabilitätskonstanten.* Die Gleichgewichtskonstanten der Mischkomplexbildung (1) wurden mittels der pH-Methode nach Schwarzenbach [9] bestimmt.



$$K_{\text{Ln}(\text{EDTA})\text{L}} = \frac{[\text{Ln}(\text{EDTA})\text{L}]}{[\text{Ln}(\text{EDTA})][\text{L}]} \quad (1)^3$$

Der monoprotonierte Ligand HL (K-Salz) wurde in Anwesenheit einer äquivalenten Menge Ln(EDTA) (hergestellt durch Mischen äquivalenter Mengen $\text{K}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ und $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$) mit 0,1 M KOH titriert. Ausserdem wurden die pK-Werte von HL für die gewählten Versuchsbedingungen (Ionenstärke = 0,1 M KNO_3 , 20°, Anfangsvolumen = 100 ml) bestimmt (für Einzelheiten s. Dissertation *Karlen* [10]). Fig. 1 zeigt als Beispiel die Titrationskurven von Sm(EDTA)

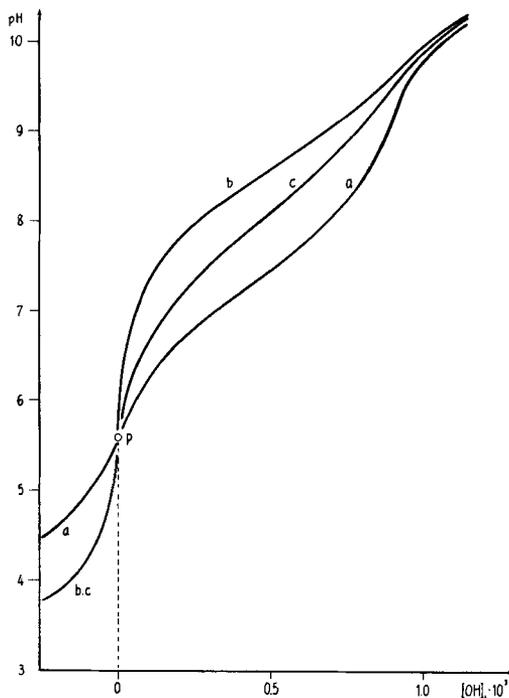
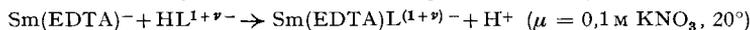


Fig. 1. Titrationskurven (Äquivalentkurven):



- a) Sm(EDTA) (OXS)³⁻ $c = 0,94 \text{ M}$
- b) Sm(EDTA) (IDA)³⁻ $c = 0,985 \text{ M}$
- c) Sm(EDTA) (NTA)⁴⁻ $c = 0,965 \text{ M}$

mit den drei Liganden (L: OXS, IDA und NTA). Die entsprechenden Kurven der andern Ln(EDTA)-Komplexe sehen ähnlich aus, wobei natürlich die Puffergebiete pH-verschoben sind. In Fig. 1 wurde die zugegebene Laugenmenge $[\text{OH}]_t$ beim Neutralisationspunkt P der überschüssigen Säure Null gesetzt. Dies ist zulässig, weil die Laugenmenge, die zur Neutralisation der beiden beim

³⁾ Die Ladungen sind hier und in einigen der folgenden Beziehungen der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Mischen der Lösungen von $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ und dem Dihydrogensalz des EDTA freiwerdenden Protonen nötig ist, nicht in die Berechnung der Stabilitätskonstanten eingeht. Wie aus Gleichung (IV) für $[\text{H}]_t$ hervorgeht, ist auch in diesem Ausdruck nur die Säuremenge berücksichtigt, die beim Punkt P noch in Lösung vorhanden ist. Das Proton von HL wurde durchwegs erst nach dem Neutralisationspunkt P freigesetzt, d. h. die Bildung des EDTA-Komplexes bzw. des Mischkomplexes verlaufen in völlig getrennten Puffergebieten. Bei den verwendeten Konzentrationen sind im pH-Bereich der Mischkomplex-Bildung die Konzentrationen der freien Metall-Aquoionen und der Ionen des nicht komplexierten EDTA vernachlässigbar, weil kleiner als $10^0/_{00}$ der Totalkonzentrationen $[\text{Ln}]_t$ und $[\text{EDTA}]_t$. Für die Auswertung der Titrationskurven wurden deshalb nur folgende Reaktionspartner berücksichtigt: $\text{Ln}(\text{EDTA})$, $\text{Ln}(\text{EDTA})\text{L}$, HL, L, H und OH. Die Stabilitätskonstanten (I) wurden mittels folgender Beziehungen berechnet:

$$[\text{Ln}(\text{EDTA})]_t = [\text{Ln}(\text{EDTA})] + [\text{Ln}(\text{EDTA})\text{L}] \quad (\text{II})$$

$$[\text{L}]_t = [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{Ln}(\text{EDTA})\text{L}] \quad (\text{III})$$

$$[\text{H}]_t = [\text{L}]_t - [\text{OH}]_t = [\text{HL}] + [\text{H}] - [\text{OH}] \quad (\text{IV})$$

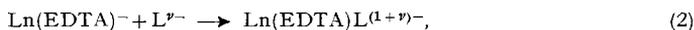
$$\frac{[\text{H}][\text{L}]}{[\text{HL}]} = 10^{-\text{p}K_{\text{HL}}} \quad (\text{V})$$

$$[\text{H}][\text{OH}] = 10^{-13,96} \quad (\text{VI})$$

(Messwerte der potentiometrischen Titrationsen s. [10])

b) *Kalorimetrische Untersuchungen.* Die Enthalpien der Reaktion (1) wurden mit dem von *Anderegg* [11] beschriebenen Kalorimeter bei 20° gemessen. Zu 40 ml der Lösung des Ligandes von bekanntem pH-Wert (ca. 9,4) wurden durch eine Spritze 10 ml neutrale $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -Lösung zugegeben; beide Lösungen waren vorher mit KNO_3 auf die Ionenstärke 0,1 M eingestellt und auf dieselbe Temperatur thermostatiert. Die Messungen wurden jeweils bei zwei Verhältnissen von $[\text{Ln}(\text{EDTA})]_t/[\text{L}]_t$ ausgeführt. Obwohl der Ligand immer im Überschuss zugegeben wurde, war die Komplexbildung (1) jeweils nicht zu 100% abgelaufen, d. h. dass $[\text{Ln}(\text{EDTA})]$ nach der Zugabe von L nicht zu vernachlässigen war. Deshalb musste die Konzentration des Mischkomplexes bei jeder Mischung mit Hilfe der zuvor ermittelten Stabilitätskonstanten berechnet werden. Ausserdem musste berücksichtigt werden, dass der Ligand sowohl protoniert als auch deprotoniert vorlag. Die Verdünnungswärme (beim Mischen) erwies sich als unerheblich. Die beim Mischen entwickelte Wärmemenge Q setzt sich somit aus den Teilreaktionen (2)–(4) zusammen:

1. Komplexbildungsenthalpie, ΔH :



2. Protonierungsenthalpie des Ligandes, ΔH_{HL} :



3. Neutralisationsenthalpie, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$:



so dass:

$$Q = \frac{V}{1000} (\Delta H[\text{Ln}(\text{EDTA})\text{L}] + \Delta H_{\text{HL}} \delta [\text{HL}] - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} \delta [\text{OH}]) \quad (\text{VII})$$

V = Volumen (ml) der Lösung im Kalorimeter nach der Mischung; $\delta[\]$ = Differenz zwischen den molaren Konzentrationen nach und vor der Komplexbildung.

$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ und ΔH_{HL} sind bekannt, wurden aber zu Kontrollzwecken nochmals bestimmt. Unsere Werte für die Protonierungsenthalpien stimmen gut mit den Literaturwerten überein (s. Tab. 2). Die Bestimmung von $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ (die gleichzeitig zur periodischen Kontrolle des Kalorimeters diente) ergab Werte zwischen $-13,40$ und $-13,75 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (Literatur: $-13,62 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ [4]). Es

zeigte sich, dass bei den vorherrschenden Versuchsbedingungen die Terme 2 und 3 in Gleichung (VII) höchstens 3% des 1. Terms betragen. Gleichung (VII) vereinfacht sich somit zu

$$Q = \frac{V}{1000} \Delta H[\text{Ln}(\text{EDTA})\text{L}]. \quad (\text{VIII})$$

(Für die Einzelwerte von Q s. [10].)

c) *Chemikalien.* Die Oxide der Seltenen Erden (*Fluka*, Buchs, SG; Reinheit 99,9%) wurden in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Durch Eindampfen bis fast zur Trockene wurde die überschüssige Säure vertrieben. Dabei wurde ein zu starkes Eindampfen vermieden, damit keine Hydroxokomplexe entstehen konnten. Die Konzentrationen der mit diesen Lösungen erstellten Stammlösungen wurden komplexometrisch gegen Xylenorange bestimmt. Die andern Messlösungen wurden mit analysenreinen Substanzen des Handels hergestellt.

Resultate

Die Stabilitätskonstanten (I) der Mischkomplexe sowie diejenigen (IX) der Ln(EDTA)-Komplexe (Reaktion (5)) sind in Tabelle 1 aufgeführt:



$$K_{\text{Ln}(\text{EDTA})} = \frac{[\text{Ln}(\text{EDTA})]}{[\text{Ln}][\text{EDTA}]} \quad (\text{IX})$$

Tabelle 1. *Logarithmen der Stabilitätskonstanten (M^{-1}) der Ln(EDTA)-Komplexe und Ln(EDTA)L-Mischkomplexe bei $\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3$ und 20°*

Ln ^{III}	Ln(EDTA) ⁻ [12] ^{a)}	Ln(EDTA)(OXS) ^{3-- b)}	Ln(EDTA)(IDA) ^{3-- b)}	Ln(EDTA)(NTA) ^{4-- b)}
La	15,50	3,36	2,80	4,79
Ce	15,98	3,80	3,11	4,72
Pr	16,40	4,01	3,48	4,67
Nd	16,61	4,07	3,68	4,77
Sm	17,14	4,35	4,11	5,00
Eu	17,35	4,41	4,23	5,03
Gd	17,37	4,36	4,30	4,86
Tb	17,93	4,50	3,98	4,65
Dy	18,30	4,56	3,84	4,28
Ho	18,74	4,65	3,54	3,95
Er	18,85	4,66	3,25	3,52
Tm	19,32	4,76	2,86	3,13
Yb	19,51	4,82	2,55	2,85
Lu	19,83	4,82	2,51	2,81
Y	18,09	4,31	3,24	3,73

a) $\log K$, Gleichung (IX).

b) $\log K$, Gleichung (I) Genauigkeit: $\pm 0,1$ log-Einheiten.

Tabelle 2. *Protonierungsenthalpien der Liganden, $\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3$, 20°*

L	ΔH_{HL} (kcal/Mol)	
	unsere Messungen	Literaturwerte
OXS ²⁻	-4,27	-5,80 [13] ($\mu = 0$, 25°)
IDA ²⁻	-7,90	-8,15 [14] ($\mu = 0,1$, 20°)
NTA ³⁻	-4,90	-4,73 [15] ($\mu = 0,1$, 20°)

Tabelle 3. Thermodynamische Daten der Einzelreaktionen, bei $\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3$ und 20°

LnIII	Ln(EDTA) ⁻⁴ a)			Ln(EDTA)(OXS) ³⁻ b)			Ln(EDTA)(IDA) ³⁻ b)			Ln(EDTA)(NTA) ⁴⁻ b)		
	$-\Delta G$ [12] (kcal · Mol ⁻¹)	$-\Delta H$ [3] (kcal · Mol ⁻¹)	ΔS (cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹)	$-\Delta G$ (kcal · Mol ⁻¹)	$-\Delta H$ (kcal · Mol ⁻¹)	ΔS (cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹)	$-\Delta G$ (kcal · Mol ⁻¹)	$-\Delta H$ (kcal · Mol ⁻¹)	ΔS (cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹)	$-\Delta G$ (kcal · Mol ⁻¹)	$-\Delta H$ (kcal · Mol ⁻¹)	ΔS (cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹)
La	20,80	2,93	60,92	4,51	3,01	5,1	3,76	1,56	7,6	6,43	6,08	1,2
Ce	21,42	2,94	63,00	5,10	4,48	2,1	4,17	1,60	8,8	6,34	5,72	2,1
Pr	22,00	3,20	64,12	5,38	4,83	1,9	4,67	3,05	5,5	6,27	4,65	5,5
Nd	22,28	3,62	63,65	5,46	5,35	0,4	4,94	2,66	7,8	6,40	4,15	7,7
Sm	23,00	3,35	67,03	5,83	5,70	0,4	5,51	4,26	4,3	6,71	6,23	1,6
Eu	23,30	2,56	70,64	5,91	5,77	0,5	5,67	5,57	0,3	6,75	7,18	-1,5
Gd	23,32	1,73	73,58	5,85	6,10	-0,9	5,77	6,61	-2,9	6,52	7,92	-4,7
Tb	24,05	1,11	78,25	6,03	5,51	1,8	5,34	8,10	-9,4	6,24	8,49	-7,7
Dy	24,55	1,21	79,62	6,12	5,50	2,1	5,15	7,46	-7,9	5,75	8,45	-9,2
Ho	25,14	1,36	81,12	6,24	5,67	2,0	4,75	7,14	-8,2	5,30	8,06	-9,4
Er	25,30	1,71	80,40	6,25	5,97	1,0	4,36	6,99	-9,0	4,72	7,23	-8,5
Tm	25,90	1,87	82,00	6,38	6,04	1,1	3,84	6,50	-9,1	4,20	6,75	-8,7
Yb	26,20	2,31	81,39	6,46	6,33	0,5	3,42	5,54	-7,2	3,82	5,25	-4,9
Lu	26,60	2,51	82,17	6,46	6,30	0,5	3,37	4,00	-2,2	3,77	3,60	0,6
Y	24,25	0,59	80,74	5,78	5,05	2,5	4,35	6,53	-7,4	5,01	7,00	-6,8

a) Reaktion (5) von links nach rechts, ΔH für $\mu = 0,15 \text{ M KNO}_3$ und 25° .

b) Reaktion (2).

In der Tabelle 2 sind die Protonierungsenthalpien ΔH_{HL} der Liganden sowie entsprechende Literaturwerte aufgeführt.

In den beiden folgenden Tabellen sind die thermodynamischen Grössen ΔG ($= -RT \ln K$), ΔH und ΔS für die Bildung der verschiedenen Mischkomplexe aufgeführt. (Die Reaktionsentropien ΔS wurden aus den experimentellen ΔG - und ΔH -Werten mittels der *Gibbs-Helmholtz*'schen Beziehung berechnet.) Die Abschätzung der möglichen Fehler ergab folgendes: Die Fehler der Absolutwerte von ΔG sind kleiner als $\pm 0,13$ kcal/Mol und diejenigen von ΔH kleiner als $\pm 0,40$ kcal/Mol. Die letzteren sind deshalb verhältnismässig gross, weil die entwickelten Wärmemengen Q unter den vorliegenden Versuchsbedingungen jeweils sehr klein gewesen sind (ca. 0,1 bis 0,8 cal). Die relativen Werte innerhalb der Lanthanidenserien sind wesentlich genauer als die Absolutwerte, da immer dieselbe Messanordnung verwendet wurde. In der Tabelle 3 sind die Daten für die Einzelreaktionen (2) angegeben. Ausserdem sind zu Vergleichszwecken auch die Daten für die EDTA-Komplexbildung (5) aufgeführt. Die ΔG -Werte für Reaktion (5) stammen von *Schwarzenbach, Gut & Anderegg* [12], während die ΔH -Werte der Arbeit von *Mackey, Powell & Spedding* [3] entnommen sind. Für die Berechnung dieser ΔS -Werte wurde angenommen, dass bei 20° und $\mu = 0,1\text{M}$ KNO_3 die ΔH -Werte gleich sind wie unter den von *Spedding* et al. gewählten Bedingungen (0,15M KNO_3 , 25°). Die ΔG_b -, ΔH_b - und ΔS_b -Werte der Bruttoreaktion (6),



die sich additiv aus den beiden Einzelreaktionen (5) und (2) zusammensetzen, sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4. *Thermodynamische Daten der Bruttoreaktionen (6), bei $\mu = 0,1\text{M}$ KNO_3 und 20°*

Ln^{III}	$\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{OXS})^{3-}$			$\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{IDA})^{3-}$			$\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{NTA})^{4-}$		
	$-\Delta G_b$ (kcal · Mol ⁻¹)	$-\Delta H_b$ (kcal · Mol ⁻¹)	ΔS_b (cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹)	$-\Delta G_b$ (kcal · Mol ⁻¹)	$-\Delta H_b$ (kcal · Mol ⁻¹)	ΔS_b (cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹)	$-\Delta G_b$ (kcal · Mol ⁻¹)	$-\Delta H_b$ (kcal · Mol ⁻¹)	ΔS_b (cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹)
La	25,31	5,94	66,0	24,56	4,49	68,5	27,23	9,01	62,1
Ce	26,52	7,42	65,1	25,59	4,54	71,8	27,76	8,66	65,1
Pr	27,38	8,03	66,0	26,67	6,25	69,6	28,27	7,85	69,7
Nd	27,74	8,97	64,0	27,22	6,28	71,4	28,68	7,77	71,4
Sm	28,83	9,05	67,4	28,51	7,61	71,3	29,71	9,58	68,6
Eu	29,21	8,33	71,2	28,97	8,13	71,0	30,05	9,74	69,2
Gd	29,17	7,83	72,7	29,09	8,34	70,7	29,84	9,65	68,8
Tb	30,08	6,62	80,0	29,39	9,21	68,8	30,29	9,60	70,6
Dy	30,67	6,71	81,7	29,70	8,67	71,7	30,30	9,66	70,4
Ho	31,38	7,03	83,1	29,89	8,50	73,0	30,44	9,42	71,7
Er	31,55	7,68	81,4	29,66	8,70	71,4	30,02	8,94	71,9
Tm	32,28	7,91	83,1	29,74	8,37	72,9	30,10	8,62	73,3
Yb	32,66	8,64	81,9	29,62	7,85	74,2	30,02	7,56	76,5
Lu	33,06	8,81	82,7	29,97	6,51	80,0	30,41	6,11	82,8
Y	30,03	5,64	83,2	28,60	6,53	73,3	29,26	7,59	74,0

Diskussion

1. Stabilitätskonstanten. – Die Komplexe der Erdalkali-Ionen und vor allem die der zwei- und dreiwertigen $3d$ -Übergangsmetall-Ionen erfahren keine signifikante

Stabilitätszunahme mehr, wenn die Zahl der verfügbaren Ligandatome eines Chelatbildners über 6 erhöht wird. Der Grund dafür liegt natürlich darin, dass diese Ionen eine oktaedrische Koordinationssphäre bevorzugen. Ganz anders verhalten sich die Lanthaniden, deren Komplexe durchwegs deutlich stabiler werden, wenn die Zähigkeit der Liganden grösser als sechs gemacht wird, was zeigt, dass die charakteristische KZ. der Ln^{III} -Ionen im allgemeinen grösser als sechs ist: siehe z.B. Komplexe mit Diäthylentriaminpentaacetat [16], 1:3-Komplexe mit DIPIC und DIGLYC [5], 1:2-Komplexe mit NTA [17], 1:2-Komplexe mit EDTA⁴) sowie verschiedene Mischkomplexe [18]. Die hohe KZ. der Lanthanidkationen macht es verständlich, dass die einfachen EDTA-Komplexe mit den Anionen OXS^{2-} , IDA^{2-} und NTA^{3-} recht stabile

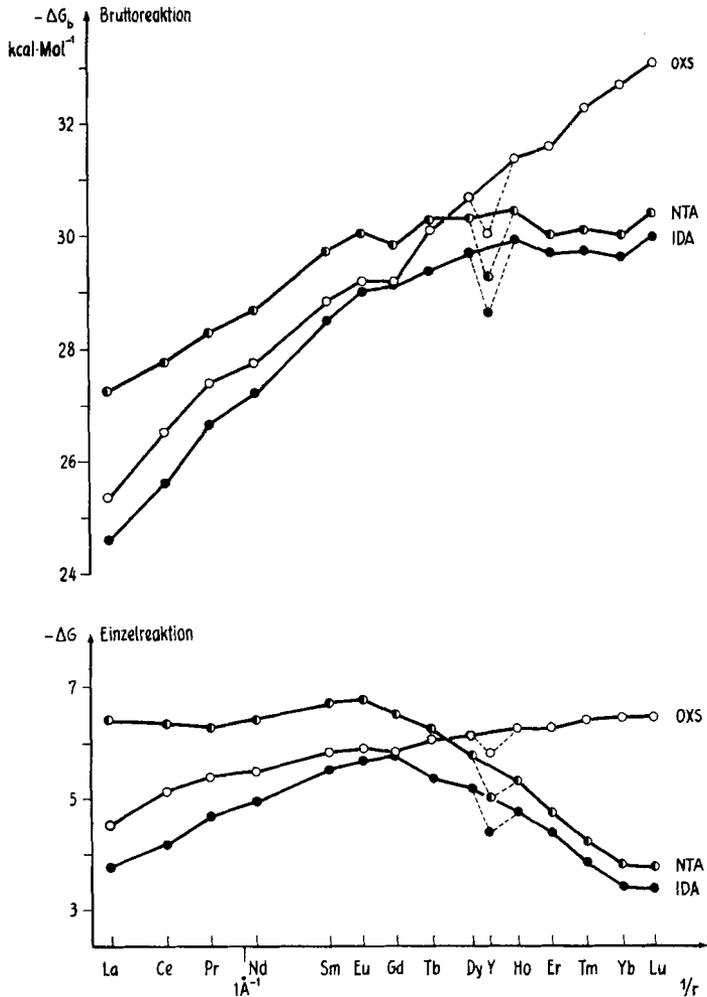


Fig. 2. Freie Enthalpie der Mischkomplexbildung als Funktion des reziproken Ionenradius
 $\mu = 0,1\text{M KNO}_3, 20^\circ$

4) K. Bornemann, H. Hohl und G. Geier, unveröffentlicht.

Assoziate bilden (s. Tab. 1). Immerhin ist es bemerkenswert, dass es sich durchwegs um negativ geladene Reaktionspartner handelt. Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass keineswegs jeder Chelatligand in derart einfacher Weise Mischkomplexe mit $\text{Ln}(\text{EDTA})^-$ bildet. Einerseits muss die Koordinationstendenz des fraglichen Liganden L hinreichend gross sein, andererseits darf sie aber nicht zu gross sein, weil L das EDTA nicht freisetzen darf, wie es z.B. beim Dicipolation der Fall ist, wo $\text{Ln}(\text{DIPIC})_2$ und $\text{Ln}(\text{DIPIC})_3$ entstehen.

In Fig. 2 sind die Werte der freien Enthalpie für die Einzelreaktionen (2) und Bruttoreaktionen (6) der Mischkomplexbildungen in Abhängigkeit des reziproken Ionenradius aufgetragen⁵⁾. Beim OXS steigen sowohl die $-\Delta G$ - als auch die $-\Delta G_b$ -Werte regelmässig von La bis Lu an. Hingegen nimmt die Stabilität der $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -Mischkomplexe mit den potentiell drei- und vierzähligen Liganden IDA und NTA nur im Bereich der grösseren Lanthaniden zu. Auch mit andern Chelatbildnern mit insgesamt mehr als acht Ligandatomen durchläuft die Bruttostabilität innerhalb der Ln-Reihe ein Maximum [5].

Es wurde immer wieder versucht, aus dem Verlauf der Stabilitätskonstanten innerhalb der Lanthanidenreihe Rückschlüsse auf die Struktur von Ln-Komplexen zu ziehen. Ausserdem glaubte man, gewisse Feinheiten im Verlauf der $\log K$ -Werte mit eventuellen Ligandfeldstabilisierungseffekten in Beziehung bringen zu können («Gadolinium-Ecke»). Im folgenden Abschnitt wird aber gezeigt, dass unterschiedliche Hydratationseffekte innerhalb der Ln-Reihe eine energetisch sehr viel bedeutendere Rolle spielen. Diese Effekte sind anhand des Verlaufs der $\log K$ -Werte kaum zu erkennen, weil sich die entsprechenden ΔH - und ΔS -Werte jeweils derart kompensieren, dass ein regelmässiger ΔG -Verlauf resultiert.

2. Komplexbildungsenthalpie ΔH und -entropie ΔS . – 2.1. *Ln(EDTA)-Komplexe (Solvationsgleichgewichte)*. Zum Verständnis der $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -Mischkomplexbildungen mit OXS, IDA und NTA ist es unerlässlich, die Thermodynamik der Komplexbildung mit EDTA zu kennen. Da bisher noch nie eine widerspruchsfreie Interpretation der von Mackey, Powell & Spedding [3] gemessenen ΔH - und ΔS -Werte gegeben wurde, soll zunächst auf dieses Reaktionssystem eingegangen werden. In Fig. 3 sind die thermodynamischen Daten in Funktion des reziproken Ionenradius aufgetragen. Es ist bemerkenswert, dass mit andern Komplexbildnern wie Acetat [20], Propionat [21], DIPIC und DIGLYC [5], NTA [4], N-Hydroxyäthyläthylendiamintriacetat [22] und Trimethylendiamintetraacetat [23] die ΔH - und ΔS -Werte in ähnlicher Weise verlaufen. Deshalb wurde bislang immer wieder versucht (ausgenommen Anderegg [23]), diese Regelmässigkeiten auf charakteristische Eigenschaften der Ln^{3+} -Aquoionen zurückzuführen, und es wurde vermutet, dass deren KZ. «irgendwo in der Mitte» der Ln-Reihe wechseln würde. Da bei den untersuchten Ligandsystemen die Unstetigkeiten im ΔH - und die Sprünge im ΔS -Verlauf nicht immer an derselben Stelle in der Ln-Reihe auftreten, haben einige Autoren vermutet, dass sowohl bei den gewöhnlichen Aquoionen als auch bei den Komplexen die KZ. wechsele [6] [22] [24]. Im Gegensatz zu diesen Auffassungen haben wir bereits früher darauf hingewiesen,

⁵⁾ Es handelt sich um die Ionenradien nach Templeton & Dauben [19]. Die Ionenradien anderer Autoren unterscheiden sich im Absolutwert, jedoch nicht wesentlich in den Radiendifferenzen der in der Ln-Sequenz aufeinanderfolgenden Ionen.

dass aufgrund des kinetischen Verhaltens der Aquoionen die Annahme eines KZ.-Wechsels innerhalb der Ln^{3+} -Reihe nicht gerechtfertigt ist [2] [25]. In der Tat hat dann auch die Studie über die Temperaturabhängigkeit der Elektronenspektren verdünnter wässriger Lösungen der Ln^{3+} -Aquoionen klar gezeigt, dass keine Gleichgewichte zwischen zweierlei Aquoionen mit unterschiedlicher KZ. nachweisbar sind [1]. Vieles spricht dafür, dass die KZ. sämtlicher Lanthaniden in den Aquoionen neun ist, entsprechend der von *Helmholz* [26] röntgenographisch ermittelten Struktur von $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$.

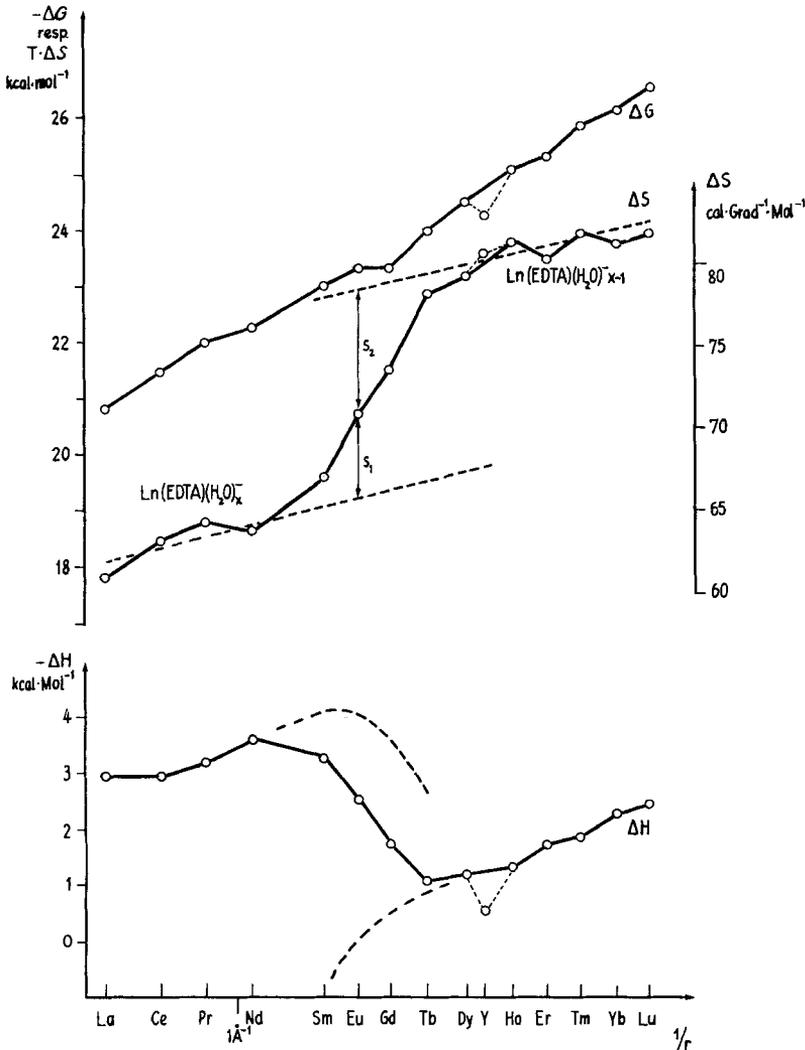
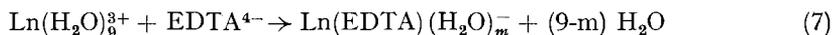
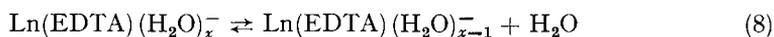


Fig. 3. ΔG , ΔH und ΔS der EDTA-Komplexbildung als Funktion des reziproken Ionenradius
 $\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3, 20^\circ$

Unter Berücksichtigung dieses Befundes lassen sich die thermodynamischen Grössen der Ln^{III}-Komplexbildungsreaktionen zwangslos erklären, und es ist zweckmässig, die Ln(EDTA)-Komplexbildung (5) gemäss Gleichung (7) zu formulieren.



Der ΔH -Verlauf (s. Fig. 3) erklärt sich dann wie folgt: In der Reihe La, Ce, Pr und Nd wird jeweils die gleiche Anzahl H₂O-Molekeln ersetzt, und weil mit kleiner werdendem Ionenradius das EDTA fester gebunden wird, nimmt $-\Delta H$ zu. Mit steigender Ordnungszahl schrumpft aber die Ligandenhülle zusammen, so dass es immer schwieriger wird, neben den sechs Ligandatomen des EDTA noch x H₂O zu koordinieren. Es bildet sich ein Gleichgewicht (8) zwischen zweierlei Ln(EDTA)-Komplexen aus, das in



der Reihe Sm, Eu, Gd und Tb allmählich nach rechts verschoben wird. Da die KZ. sämtlicher Ln³⁺-Aquoionen konstant ist, hat dies natürlich zur Folge, dass nun bei der Komplexbildung eine zusätzliche Ln-OH₂-Bindung gelöst werden muss, und die Exothermie abnimmt. Anschliessend an Dy wird bis Lu derselbe Komplex-Typ gebildet: Ln(EDTA)(H₂O)_{x-1}⁻. Sofern die Verhältnisse in Lösung ähnlich sind wie bei den kristallisierten La(EDTA)-Komplexen [6], so ist x = 3, und die KZ. wird dann zwischen Sm und Dy von neun auf acht vermindert. Das EDTA ist jedoch in sämtlichen Ln-Komplexen sexadentat gebunden. Auch anhand des Verlaufs der ΔS -Werte (s. Fig. 3) ist das Auftreten der beiden Komplexserien klar erkennbar. Wegen der zusätzlichen Freisetzung von einem H₂O ist natürlich die Bildung von Ln(EDTA)(H₂O)_{x-1}⁻ gegenüber derjenigen von Ln(EDTA)(H₂O)_x⁻ entropisch begünstigt, so dass im Bereich der Gleichgewichte (8) die ΔS -Werte sprunghaft ansteigen.

Werden die ΔS -Werte in Fig. 3 in den Existenzbereich der Gleichgewichte (8) extrapoliert, so erhält man die Umwandlungsentropie der Solvationshomologen, $\Delta S_u = 13 \pm 2 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$, womit die Konstanten für die Solvationsgleichgewichte (8) abgeschätzt werden können: $K_s = s_1/s_2$ (s. Tab. 5).

Tabelle 5. Solvationsgleichgewichtskonstanten

$$K_s = \frac{[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^-]}{[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x^-]}, \quad \text{für } \mu = 0,1 \text{ M KNO}_3 \text{ bei } 20^\circ$$

Ln	Sm	Eu	Gd	Tb
K_s	0,2	0,7	1,4	10

Die Abschätzung der entsprechenden ΔH_u -Werte ist weniger zuverlässig, weil die Extrapolation der ΔH -Werte (s. Fig. 3) auch bei Berücksichtigung von K_s etwas unsicher ist. Immerhin ist der so ermittelte Wert für den Sm-Komplex ($\Delta H_u = 5 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$) keinesfalls mit einer grösseren Unsicherheit als $\pm 1,5 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ behaftet. Mit steigender Ordnungszahl wird ΔH_u kleiner. Verglichen mit Metall-Ligand-Bindungsenergien sind diese Enthalpiewerte klein, was zeigt, dass bei den Ln(EDTA)(H₂O)_{x-1}⁻-Komplexen das EDTA mit seinen sechs Ligandatomen stärker gebunden wird als bei den Ln(EDTA)(H₂O)_x⁻-Komplexen. Dies folgt auch aus der Kinetik des Ligandaustausches [27]. Bekanntlich konnte auch spektralphotometrisch die Exi-

stanz von Gleichgewichten (8) nachgewiesen werden [1]. Es ist interessant, dass die KZ. auch bei andern $\text{LnL}(\text{H}_2\text{O})_m$ -Komplexen innerhalb der Ln-Reihe wechselt, was daran zu erkennen ist, dass die ΔH - und ΔS -Werte ähnlich verlaufen wie bei den $\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_m$ -Komplexen. Allerdings ist der ΔS -Sprung, und mithin der KZ.-Wechsel, nicht immer an der selben Stelle zu finden, weil die Struktur der Koordinationshülle natürlich von der Art des Ligandensystems L abhängig ist (Geometrie, Ladungstyp, Zähigkeit usw.), s. auch [23].

2.2. *Mischkomplexe*. Zur Prüfung der im vorangehenden Abschnitt gegebenen Interpretation der Thermodynamik der $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -Komplexe wurde die Bildung der Mischkomplexe nach Reaktion (1) mit Chelatliganden unterschiedlicher Zähigkeit studiert. In Anlehnung an die Formulierung (7) ist es zweckmässig, die am Ln^{III} -Ion

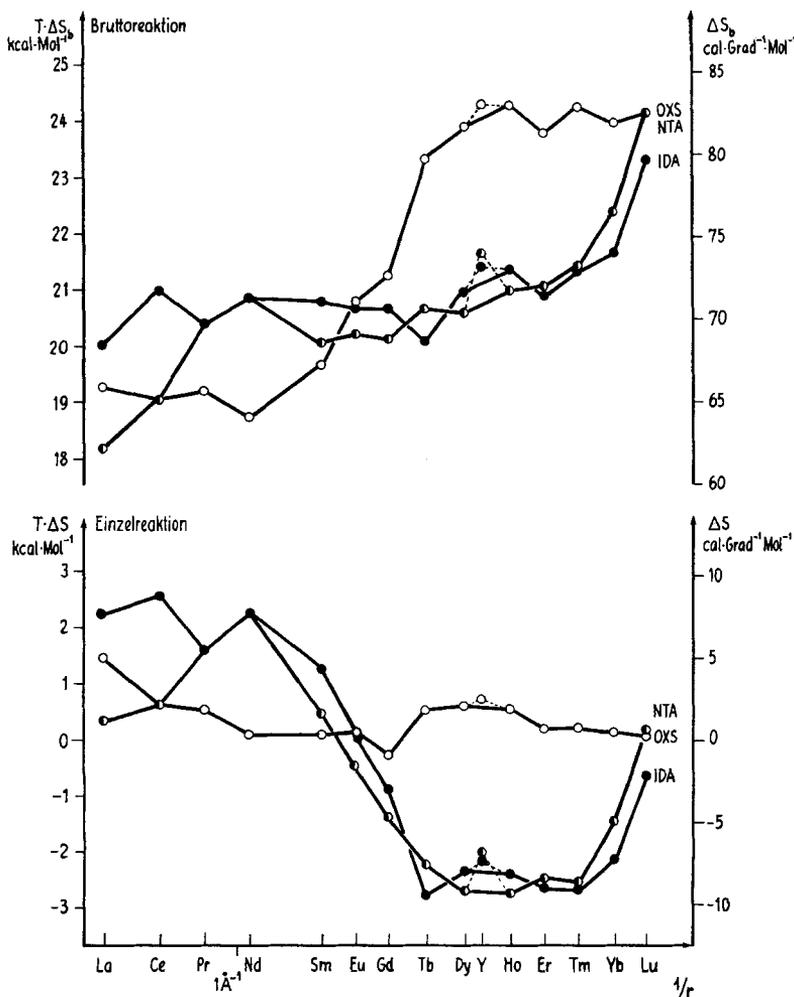


Fig. 4. Entropie der Mischkomplexbildung als Funktion des reziproken Ionenradius
 $\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3, 20^\circ$

koordinierten H_2O -Molekeln explizit anzugeben, und man erhält dann für die Einzelreaktion die Beziehung (10) sowie für die Bruttoreaktion die Beziehung (11). Wenn



die KZ. sämtlicher Ln^{3+} -Aquoionen konstant ist und im Bereich Sm bis Tb Solvationsgleichgewichte (8) auftreten, so sollten die Reaktionen der Mischkomplexbildung (10) für den Fall $y = 0$ mit ΔH - und ΔS -Werten verknüpft sein, die innerhalb der Ln-Reihe gerade entgegengesetzte Tendenzen aufweisen wie bei der $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -

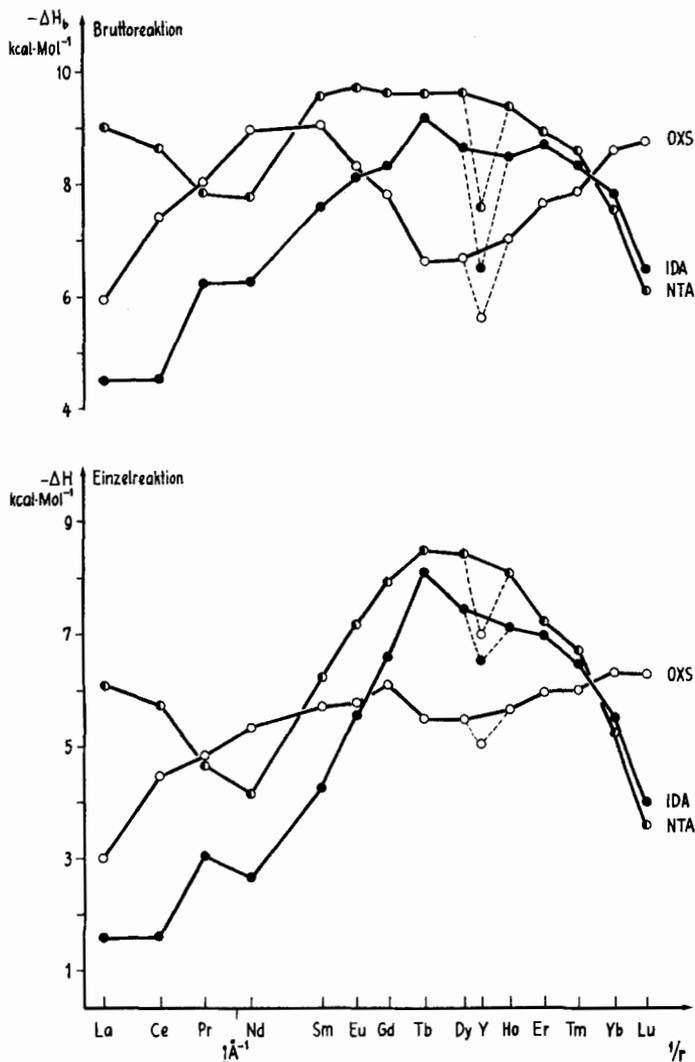


Fig. 5. Enthalpie der Mischkomplexbildung als Funktion des reziproken Ionenradius
 $\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3, 20^\circ$

Komplexbildung (7). Dem steilen ΔS -Anstieg zwischen Sm und Tb müsste nun ein Sprung nach negativeren ΔS -Werten entsprechen, weil ja bei der Reaktion (10) am Anfang der Reihe ein H_2O mehr «freigesetzt» wird als am Ende. Die ΔS_b -Werte der Bruttoreaktion (11) sollten für Mischkomplexe konstanter KZ. von La bis Lu monoton mit $1/r$ verlaufen. Aus gleichen Gründen sollten die ΔH -Werte für Reaktion (10) innerhalb der Ln-Reihe einen diskontinuierlichen Verlauf nehmen, der aber im Vergleich zur EDTA-Komplexbildung (7) ebenfalls eine «umgekehrte Tendenz» aufweisen müsste.

In der Tat wird bei den Reaktionen mit IDA bzw. NTA (ab Nd) ein solches Verhalten beobachtet. Zwischen Sm und Tb fällt ΔS sprunghaft um ca. $15 \text{ cal. Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (s. Fig. 4), während ΔS_b von La bis Lu regelmässig, sehr leicht mit $1/r$ ansteigt⁶⁾. Auch anhand des ΔH -Verlaufs ist die erwartete «umgekehrte Tendenz» eindeutig erkennbar (s. Fig. 5). Da im Bereich von Sm bis Tb allmählich eine Ln-OH_2 Bindung weniger gelöst werden muss, werden die ΔH -Werte hier stark negativer. Demnach sind beim $\text{Ln(EDTA)(IDA)}^{3-}$ jeweils sämtliche neun Ligandatome koordiniert, während beim $\text{Ln(EDTA)(NTA)}^{4-}$ das EDTA wohl sexadentat, das NTA hingegen von Nd an lediglich terdentat gebunden ist. Der Solvationszustand der freistehenden Carboxylatgruppe bleibt bei der Komplexbildung der andern Ligandatome im wesentlichen unverändert, was erklärt, dass die ΔH - und ΔS -Werte sowohl für IDA als auch für NTA von Nd bis Lu fast genau gleich verlaufen. Nur bei La, Ce und Pr verhält sich NTA anders, weil diese Ionen offenbar genügend gross sind, um sowohl EDTA als auch NTA mit maximaler Zähigkeit zu binden. Damit erklärt sich die Tatsache, dass hier die Reaktionen (10) für NTA besonders stark exotherm sind. Andererseits sind die ΔS -Werte etwas weniger positiv, weil der Ringschluss mit der dritten Carboxylatgruppe nicht mehr durch die Freisetzung einer H_2O -Molekel kompensiert werden kann. Auch Modellbetrachtungen zeigen, dass bei diesen grossen Ionen Ln(EDTA)(NTA) -Mischkomplexe mit KZ. 10 existieren können.

Ganz anders verlaufen die thermodynamischen Grössen mit OXS, weil dieser bidentate Ligand offensichtlich nicht in der Lage ist, bei den EDTA-Komplexen der grösseren Lanthaniden alle Wassermolekeln aus der inneren Koordinationssphäre zu verdrängen. Die ΔS -Werte für Reaktion (10) bleiben innerhalb der gesamten Reihe ungefähr gleich (s. Fig. 4), und die $-\Delta H$ -Werte steigen von La bis Lu regelmässig an (s. Fig. 5). Dementsprechend verlaufen auch die ΔH_b - und ΔS_b -Werte parallel zu den ΔH - und ΔS -Werten der EDTA-Komplexbildung. Dies zeigt, dass OXS stets dieselbe Anzahl H_2O -Molekeln (sehr wahrscheinlich zwei) freisetzt und im Bereich von Sm, Eu, Gd und Tb die KZ. von neun auf acht vermindert wird, entsprechend dem Auftreten des Gleichgewichtes (12):



Es ist auffallend, dass innerhalb der Ln-Sequenz die ΔS_b - und ΔH_b -Werte für die Bildung der Mischkomplexe von $\text{Ln(EDTA)(IDA)}^{3-}$ und teilweise von $\text{Ln(EDTA)(NTA)}^{4-}$ völlig analog verlaufen wie die thermodynamischen Grössen für die Bildung der 1:3-Komplexe (Bruttoreaktion) mit den terdentaten Liganden DIPIC und DIGLYC [5]. Die Entropiewerte steigen zwischen La und Lu nur sehr leicht an (ins-

⁶⁾ Für Lu ist der ΔH - und damit der ΔS -Wert mit einem relativ grossen Fehler behaftet, weil hier die entwickelte Wärmemenge nur ca. $0,1 \text{ cal}$ betrug [10].

gesamt $2 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$), während die $-\Delta H_b$ -Werte immer über ein Maximum verlaufen (s. Fig. 6). Nach Röntgen-Strukturaufklärungen von Albertsson [28] sind in den kristallinen 1:3-Komplexen von DIPIC und DIGLYC innerhalb der ganzen Lanthanidenreihe jeweils alle neun Ligandatome koordiniert. Sehr wahrscheinlich sind die Koordinationsverhältnisse dieser Komplexe in wässriger Lösung gleich, und

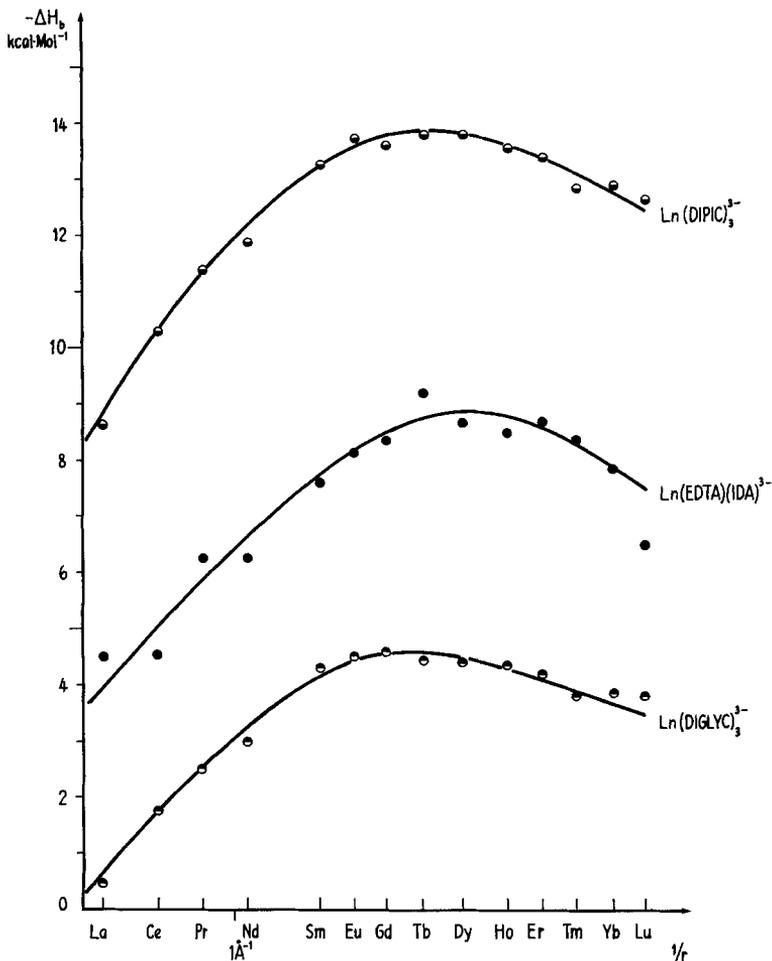
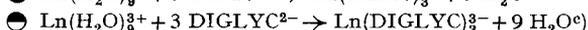
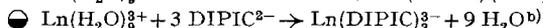
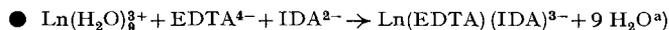


Fig. 6. Enthalpie der Komplexbildung mit 9 Ligandatomen als Funktion des reziproken Ionenradius



^{a)} $\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3, 20^\circ$; ^{b)} $\mu = 0,5 \text{ M NaClO}_4, 25^\circ$; ^{c)} $\mu = 1 \text{ M NaClO}_4, 25^\circ$

demnach der geschilderte ΔH_b - und ΔS_b -Verlauf spezifisch für die Substitution von neun H_2O -Molekeln durch ebenso viele Chelatligandatome. In Anbetracht der komplexchemischen Literatur mag dies merkwürdig scheinen; denn es wurde immer wie-

der behauptet, dass beim Vorliegen rein elektrostatischer Kräfte ΔG und ΔH für die Bildung von Metallkomplexen gleicher Wertigkeit und jeweils demselben Liganden linear mit dem reziproken Metallionenradius verlaufen soll (s. zum Beispiel [29]). Abweichungen vom linearen Verlauf dieser Grössen wurden entweder auf strukturelle Änderungen innerhalb der Komplexserie zurückgeführt, oder als Beweis für das Auftreten nichtelektrostatischer Wechselwirkungen angesehen. Bei dieser Hypothese wurde aber stillschweigend vorausgesetzt, dass die Koordinationsschale, gebildet von den neueintretenden Liganden, sich ebenso leicht an das Metall-Ion anschmiegen kann wie die Hydrathülle im Aquoion. Im Zusammenhang mit einer Diskussion der Stabilitätskonstanten von Alkalikomplexen haben *Eigen & Winkler* [30] darauf hingewiesen, dass zwar bei unidentaten Liganden eine solche Flexibilität erwartet werden kann, jedoch kaum bei Chelatliganden. Es ist darum verständlich, dass die Stabilitätskonstanten von Chelatkomplexen innerhalb der Alkaliionensequenz sehr oft über ein Maximum gehen. Eine ähnliche Situation liegt offensichtlich bei den Lanthaniden vor, wenn jeweils alle neun Wasser des Koordinationspolyeders des Aquoions durch neun Ligandatome von Chelatbildnern ersetzt werden⁷⁾. Dies soll anhand der Fig. 7 erläutert werden, wo die Enthalpien der Ligandenbindung in Abhängigkeit vom reziproken Ionenradius dargestellt sind. Diese Kurven sind zwar mit einer gewissen Willkür behaftet, weil heute erst von ganz wenigen Ln^{3+} -Ionen die Hydratationsenthalpien bekannt sind. Für unsere Betrachtung ist dies aber unerheblich, weil wir uns auf rein elektrostatische Wechselwirkungen beschränken wollen. Es ist dann zu erwarten, dass die Enthalpien für die Reaktion des gasförmigen Kations mit Wasser monoton mit $1/r$ ansteigt. Dasselbe gilt auch für die «absolute» Enthalpie der Komplexbildung (Reaktion des gasförmigen Kations mit der wässrigen Lösung des Komplexbildners) solange das Ligandensystem hinreichend flexibel ist. Die Enthalpie kann aber keinesfalls unbegrenzt ansteigen, da die Liganden der Koordinationshülle sowohl beim Aquoion als auch im Komplex nicht beliebig zusammenrücken können. Bei gegenseitigem Kontakt werden bei weiterer Verkleinerung des Ionenradius die Abstossungspotentiale sehr viel stärker ansteigen als die Anziehungspotentiale der Metall-Ligand-Bindungen. Die Enthalpiekurven werden deshalb einen Sättigungswert erreichen. Die Lage und Form der Abflachung hängt vom jeweiligen Ligandensystem ab. Die obere (bzw. untere) Kurve in Fig. 7a repräsentiert Komplexe, bei denen die Liganden besser (bzw. schwächer) gebunden werden als das H_2O im Aquoion. Die übliche Komplexbildungsenthalpie ist natürlich die jeweilige Differenz zwischen den Enthalpiekurven von Komplex und Aquoion. Man erkennt, dass bei beiden Komplexserien zwar monotone, jedoch entgegengesetzte Radienabhängigkeiten der Komplexbildungsenthalpien resultieren.

Im allgemeinen ist jedoch keine monotone Radienabhängigkeit für Komplexbildungsenthalpien zu erwarten, selbst wenn die einzelnen Enthalpiekurven monoton verlaufen. Dies ist in Fig. 7b schematisch dargestellt. Besonders bei Chelatkomplexen wird in den meisten Fällen die Anpassung der von den Liganden besetzten Koordinationsschale über einen viel kleineren Ionenradienbereich flexibel erfolgen können. Eine entsprechende Enthalpiekurve wird deshalb bereits bei kleineren $1/r$ -Werten

⁷⁾ Die nachfolgende Diskussion der ΔH_b -Werte kann sinngemäss auf die freien Enthalpien ΔG_b ausgedehnt werden. Sofern die KZ. in den Aquoionen gleich ist wie in den Komplexen, sind nämlich die ΔS_b -Werte von La bis Lu für ein gegebenes Ligandensystem praktisch konstant.

abflachen als die Enthalpiekurve der Hydratation. Bei grossen Ionen wird die Bindung mit den Chelatliganden bevorzugt sein, so dass mit abnehmendem Ionenradius die Differenz zur Hydratationskurve zunächst noch grösser wird, was einer Zunahme der Exothermie der Komplexbildung entspricht. Die Enthalpiekurve der Chelatkomplexe wird aber viel schneller dem Sättigungswert zustreben, und die Differenzen zur Hy-

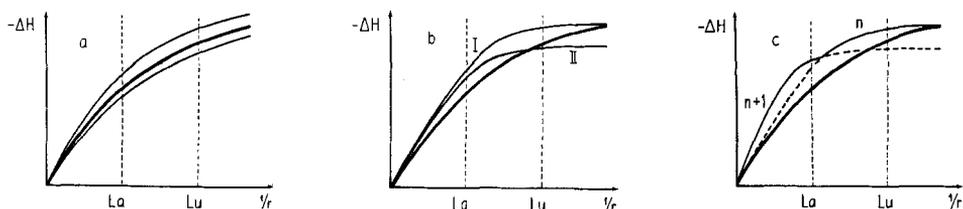


Fig. 7. Enthalpie der Ligandenbindung als Funktion des reziproken Metallionenradius (in willkürlichen Einheiten)

Dicke Kurven: Enthalpie der Hydratation; dünne Kurven: Enthalpie der Ligandenbindung bei Komplexen

7a) Komplexe mit sehr flexiblen Liganden

7b) Chelatkomplexe mit gleichbleibender Koordinationszahl

I: Komplexbildung ist exotherm

II: Komplexbildung ist mit grossen Ionen exotherm, mit kleinen Ionen endotherm

7c) Chelatkomplexe mit variabler Koordinationszahl

Bei den grossen Ionen sind $n+1$, bei den kleinen Ionen n Ligandatome koordiniert

dratationskurve verkleinern sich. Die Ursache liegt nicht nur in der Geometrie des Ligandensystems («sterische Behinderung»), sondern vor allem auch in der stärkeren Zunahme der gegenseitigen Abstossungen der negativ geladenen Liganden im Vergleich zu den Abstossungspotentialen der H_2O -Liganden in der Koordinationsschale. Es ist auch denkbar, dass sich bei einem bestimmten $1/r$ -Wert die beiden Kurven schneiden und bei kleineren Ionenradien die Komplexbildungsenthalpien positiv werden. In beiden Fällen ist das Auftreten eines Maximums von $-\Delta H$ verständlich innerhalb eines hinreichend grossen Ionenradienbereichs. Die Tatsache, dass bei den $Ln(EDTA)(IDA)^{3-}$ -Komplexen, wie auch bei den 1:3-Komplexen mit DIPIC und DIGLYC die $-\Delta H$ -Werte im mittleren Bereich der Lanthanidenreihe durch Maxima gehen, bedeutet somit keineswegs, dass hier die Bindungsstärken maximal sind. Hingegen können bei den zugehörigen Ionenradien diese Chelatssysteme am besten mit den H_2O -Molekeln des Lösungsmittels konkurrieren.

In Fig. 7c sind die Enthalpiekurven aufgetragen, die einem Komplexbildungstypus mit wechselnder KZ. innerhalb der Lanthanidenreihe entsprechen. Die Enthalpiekurve für $n+1$ Liganden erreicht bereits bei grösseren Ionenradien den Sättigungswert als die Kurve für n Liganden. Dementsprechend gehen die $-\Delta H_b$ -Werte zunächst durch ein Minimum und anschliessend über ein Maximum, wie man das tatsächlich bei den $Ln(EDTA)(NTA)^{4-}$ -Komplexen findet (s. Fig. 5).

2.3. Y^{III} -Komplexe. Die thermodynamischen Grössen der Komplexe des Y^{III} stimmen nur teilweise mit den Erwartungen auf Grund seines Ionenradius überein. Die ΔG - und vor allem die ΔH -Werte sind deutlich positiver. Nur die ΔS -Werte entsprechen im grossen und ganzen einem Ionenradius, der zwischen denjenigen von Dy^{III}

und Ho^{III} liegt. Ob diese Diskrepanz zwischen den sonst chemisch sehr ähnlichen Y^{III} - und Ln^{III} -Ionen auf einen möglichen Einfluss der $4f$ -Elektronen zurückzuführen ist, kann noch nicht entschieden werden.

3. Bemerkungen zum Zusammenhang zwischen Ordnungszahl und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Ln^{3+} -Aquoionen. – In der vorliegenden Arbeit ist eingehend darauf hingewiesen worden, dass die Konstanz der KZ. der Ln^{3+} -Aquoionen nicht notwendigerweise zur Folge haben muss, dass thermodynamische Grössen der Komplexbildung innerhalb der Ln-Reihe monoton verlaufen müssen. Aber auch solche physikalisch-chemische Grössen, die unmittelbar mit den Ln^{3+} -Aquoionen verknüpft sind, können durchaus nichtmonoton verlaufen. Der charakteristische Verlauf der kinetischen Konstanten für den Wasseraustausch wurde bereits diskutiert [2] [25]. Auf ein aufschlussreiches Beispiel, das bei den zahlreichen Diskussionen über die KZ. der Ln^{3+} -Aquoionen eine hervorragende Rolle gespielt hat, sei hier abschliessend noch eingegangen. Die Partialvolumen der Aquoionen bei unendlicher Verdünnung werden von La bis Nd und von Tb bis Yb kleiner, hingegen von Nd bis Tb grösser (*Spedding* et al. [31]). Letztere Autoren vermuten auf Grund dieses nichtmonotonen Verlaufs die Existenz von zweierlei Aquoionen mit unterschiedlicher KZ., wobei im Bereich zwischen Nd und Tb beide Sorten miteinander im Gleichgewicht stehen würden. Bekanntlich hat aber die Studie über die Temperaturabhängigkeit der Elektronenspektren verdünnter wässriger Ln^{3+} -Lösungen eindeutig gezeigt, dass keine derartigen Gleichgewichte auftreten [1]. Der scheinbar merkwürdige Umstand, dass das Molvolumen der Ln^{3+} -Aquoionen eine nichtmonotone Funktion vom Ionenradius ist, kann darauf zurückgeführt werden, dass die Anordnung der H_2O -Liganden in der Koordinationshülle nicht einem regelmässigen Polyeder entspricht. Wenn die KZ. der Ln^{3+} -Aquoionen neun ist, gemäss der *Helmholz*-Struktur [26], so kann gezeigt werden, dass das Volumen des Koordinationspolyeders, das durch die neun Schwerpunkte der Wasserliganden (harte Kugeln) gebildet wird, keine monotone Funktion vom Ln^{3+} -Ionenradius ist. Dies hängt natürlich damit zusammen, dass nicht alle H_2O -Liganden äquivalent sind. Wenn der Ionenradius, bzw. Ln - H_2O -Abstand, mit zunehmender Ordnungszahl sukzessive kleiner wird, so ändern sich die verschiedenen H_2O - H_2O -Abstände (Kanten des Polyeders) nicht gleichmässig, da diese nicht beliebig klein werden können. Dieser Sachverhalt ist offenbar bislang übersehen, bzw. bei der Interpretation von Eigenschaften wässriger Lanthanidlösungen nicht berücksichtigt worden. Tatsächlich sind die von *Spedding* et al. gefundenen Daten der Partialvolumen durchaus vereinbar mit unserem Befund, dass die KZ. sämtlicher Ln^{3+} -Aquoionen in verdünnter wässriger Lösung konstant ist. Auch von andern Lösungsparametern, die durch die Raumbeanspruchung der Ln^{3+} -Aquoionen mitbestimmt sind, ist zu erwarten, dass sie nicht monoton mit dem Ionenradius variieren.

Wir danken der Stiftung «*Entwicklungsfonds Seltene Metalle*», die für den Kauf der Lanthanidoxide die nötigen Mittel zur Verfügung stellte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. Geier, U. Karlen & A. v. Zelewsky*, *Helv.* 52, 1967 (1969).
- [2] *G. Geier*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69, 617 (1965).
- [3] *J. L. Mackey, J. E. Powell & F. H. Spedding*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2047 (1962).
- [4] *P. L. Edelin de la Praudière & L. A. K. Staveley*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 26, 1713 (1964).

- [5] *I. Grenthe*, *Acta chem. scand.* **17**, 2487 (1963); **18**, 293 (1964).
 [6] *J. L. Hoard, B. Lee & M. D. Lind*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1612 (1965).
 [7] *R. H. Betts & O. F. Dahlinger*, *Canad. J. Chemistry* **37**, 91 (1959).
 [8] *M. D. Lind, M. J. Hamor, T. A. Hamor & J. L. Hoard*, *Inorg. Chemistry* **3**, 34 (1964).
 [9] *G. Schwarzenbach*, *Helv.* **33**, 947 (1950).
 [10] *U. Karlen*, Diss. 4351, ETH Zürich, 1969.
 [11] *G. Anderegg*, *Helv.* **46**, 1833 (1963); **48**, 1722 (1965).
 [12] *G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg*, *Helv.* **37**, 937 (1954).
 [13] *B. F. Freasier, A. G. Oberg & W. W. Wendlandt*, *J. physic. Chemistry* **62**, 700 (1958).
 [14] *G. Anderegg*, *Helv.* **47**, 1801 (1964).
 [15] *G. Anderegg*, «Essays in Coordination Chemistry», S. 78, Birkhäuser-Verlag, Basel 1964.
 [16] *G. Anderegg, P. Nägeli, F. Müller & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **42**, 827 (1959); *J. Moeller & L. C. Thompson*, *J. inorg. nucl. Chemistry* **24**, 499 (1962).
 [17] *G. Anderegg*, *Helv.* **43**, 825 (1960).
 [18] *L. C. Thompson & J. A. Loraas*, *Inorg. Chemistry* **2**, 89 (1963); *R. G. Charles & E. P. Riedel*, *J. inorg. nucl. Chemistry* **28**, 527 (1966).
 [19] *D. H. Templeton & C. H. Dauben*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5237 (1954).
 [20] *I. Grenthe*, *Acta chem. scand.* **18**, 283 (1964).
 [21] *G. R. Choppin & A. J. Graffeo*, *Inorg. Chemistry* **4**, 1254 (1965).
 [22] *J. Fuger, E. Merciny & G. Duyckaerts*, *Bull. Soc. chim. belges* **77**, 455 (1968).
 [23] *G. Anderegg & F. Wenk*, *Helv.* **54**, 216 (1971).
 [24] *L. A. K. Staveley, D. R. Markham & M. R. Jones*, *J. inorg. nucl. Chemistry* **30**, 231 (1968).
 [25] *G. Geier*, *Helv.* **51**, 94 (1968).
 [26] *L. Helmholtz*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1544 (1939).
 [27] *G. Geier, U. Karlen & M. Furrer*, in Vorbereitung.
 [28] *J. Albertsson*, *Acta chem. scand.* **22**, 1563 (1968); **24**, 1213 (1970).
 [29] *F. J. C. Rossotti*, in «Modern Coordination Chemistry», Chap. 1, *J. Lewis & R. G. Wilkins*, Ed., Interscience, New York 1960; *J. F. Duncan*, *Australian J. Chemistry* **12**, 356 (1959); *G. H. Nancollas*, «Interactions in Electrolyte Solutions», Elsevier, New York 1966.
 [30] *Ruthild Winkler*, Diss. Göttingen 1969.
 [31] *F. H. Spedding, M. J. Pikal & B. O. Ayers*, *J. physic. Chemistry* **70**, 2440 (1966).

13. The Interaction of π -Orbitals in Barrelene¹⁾

by **E. Haselbach**, **E. Heilbronner** and **G. Schröder**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, and Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(25. XI. 70)

Summary. The photoelectron spectrum (PE. spectrum) of barrelene (bicyclo[2.2.2]octatriene, **4**) is recorded and the first four bands are correlated with orbitals obtained with the MINDO/2-SCF procedure. The structural changes accompanying the ionisation process **4** \rightarrow **4**⁺ are qualitatively derived from the features of the top-occupied a_2' (π) MO of **4**, which shows complete σ - π separation. The vibrational pattern of the corresponding PE. band ① as well as complete energy-minimisation of the geometries of **4** and **4**⁺ support the conclusion that **4** is a rather strained molecule. The interaction of the three π -bonds in **4** are discussed in terms of 'through-space' and 'through-bond' interaction with lower lying σ -orbitals. It is found that the latter is far from being negligible.

In a previous note of this series [2] we reported on the interaction of the π -orbitals π_1 and π_2 in bicyclo[2.2.2]octadiene (**3**), as determined by high-resolution photo-

¹⁾ Part 20 of 'Application of Photoelectron-Spectroscopy', part 19 see ref. [1].