

## 18. Komplexe VL. Reaktionsenthalpie und -entropie bei der Bildung der 1:1-Komplexe der Seltenen Erdionen mit 1,3-Diaminopropan-N, N, N', N'-tetraacetat

von G. Anderegg und F. Wenk

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(15. X. 70)

*Summary.* The stability constants of the 1:1 complexes of trimethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetate 'TMTA' with rare earth trivalent cations have been checked. The heats involved in complex formation have been determined.

The thermodynamic data show a similar trend as for those of the EDTA complexes, but the discontinuities in the plots  $\Delta H$  vs.  $1/r$  and  $\Delta S$  vs.  $1/r$  are displaced towards lower values of  $1/r$ .

A change of the coordination number and of the number of coordinated water molecules for the complexes along the series  $\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$  is suggested. The simultaneous presence in solution of species differing only in the number of bonded  $\text{H}_2\text{O}$  for some members of the series has been confirmed by spectrophotometric measurements in the temperature range 2 to 70°.

All facts support the conclusion that in dilute solution all  $\text{SE}^{\text{III}}$  aquo ions exhibit the same coordination number.

Die Untersuchung der Komplexe der dreiwertigen Seltenen Erdionen ( $\text{SE}^{\text{III}}$ ) hat in den letzten Jahren einen starken Aufschwung erlebt. Diese Studien sind leichter durchzuführen als mit den anderen dreiwertigen Metall-Ionen, weil die  $\text{SE}^{\text{III}}$ -Kationen in einem breiten pH-Bereich als Aquoionen stabil sind und deshalb die Komplexbildung leicht pH-metrisch (direkt oder mittels Ligand-Austausch [1]) untersucht werden kann. Da diese Kationen eine geschlossene Reihe bilden, in welcher das chemische Verhalten vorwiegend durch die Grösse bestimmt ist, sollte die Interpretation der Ergebnisse keine Schwierigkeiten bieten. Eine Komplikation ergibt sich dadurch, dass diese Kationen eine Koordinationszahl KZ. grösser als sechs aufweisen, so dass die gewöhnlich verwendeten Liganden nicht genügend Donoratome zur Verfügung stellen können, um in den 1:1-Komplexen das Koordinationsbestreben des Zentralions zu sättigen.

Wir berichten hier über unsere Untersuchungen mit 1,3-Diaminopropan-tetraacetat (Trimethylenediamin-tetraacetat, «TMTA»), einem zu EDTA homologen Liganden mit drei Methylengruppen in der N-N-Kette. Bei der Komplexbildung können maximal vier Chelat-Fünf- und ein Chelat-Sechs-Ring gebildet werden. In den TMTA-Komplexen ist eine wesentliche Verminderung der bei den EDTA-Komplexen festgestellten Ringspannungen [2] zu erwarten. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie die Parameter der Komplexbildung ( $\Delta H$  und  $\Delta S$ ) durch diese Verminderung der Ringspannung betroffen werden.

**1. Messmethodik und Resultate.** – In Tabelle 1 sind sämtliche Daten, welche früher [3] und in dieser Arbeit erhalten wurden, zusammengestellt. Die verwendeten Methoden wurden bereits eingehend besprochen. Die neue Anwendung des Kupfer(II)-Ions als Hilfsmetall beim Austausch mit tren erlaubte es, genauere Werte für die be-

Tabelle 1. *Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe der SE<sup>III</sup>-Kationen mit TMTA bei 20° und  $\mu = 0,1$  (KNO<sub>3</sub>)*

 Genauigkeit  $\pm 0.05$  log-Einheiten. pK-Werte von H<sub>4</sub>TMTA: 1,88; 2,47; 8,02 und 10,46.

 Äq.: Daten aus der Titration von 1:1-Gemischen des protonierten Liganden und des SE<sup>III</sup>-Kations  
 tren(M): Daten aus dem Ligandaustausch mit  $\beta, \beta', \beta''$ -Triaminoäthylamin und M<sup>2+</sup> als Hilfs-  
 metallion

polar.: Daten aus polarographischen Messungen

SE	pK <sub>MHL</sub>	log K <sub>ML</sub>					
		aus [3]			diese Arbeit		verwendetes Mittel
		Äq.	tren(Zn)	polar.	Äq.	tren(Cu)	
La	4,67	11,23					11,23
Ce	4,55	11,75	11,66				11,70
Pr					11,99		11,99
Nd	4,03	12,36	12,32	12,34 <sup>a)</sup>			12,34
Sm		13,21	13,08	13,12 <sup>a)</sup>			13,14
Eu		13,58	13,49		13,56		13,54
Gd		13,74	13,73	13,80 <sup>a)</sup>	13,79	13,60	13,70
Tb							
Dy		14,72	14,67	14,60 <sup>a)</sup>		14,60	14,65
Ho							
Er			15,15	15,10 <sup>b)</sup>		14,80	14,80
Tm							
Yb			15,94	15,88 <sup>b)</sup>		15,42	15,42
Lu						15,54	15,54

 a) Austausch mit Cd<sup>2+</sup>. b) Austausch mit Zn<sup>2+</sup>.

 Verwendete Hilfskonstanten: Cu(tren): log K = 19,22<sup>1)</sup>; Zn(tren): log K = 13,76; CuTMTA: log K = 18,97; CdTMTA: log K = 13,90 und ZnTMTA: log K = 15,26.

 sonders stabilen Komplexe mit Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> und Lu<sup>3+</sup> zu erhalten. Tabelle 2 enthält die ermittelten thermodynamischen Daten.

Die Wärmetönungen wurden in unserem selbstgebauten Kalorimeter gemessen nach dem früher beschriebenen Prinzip [5]. Die entwickelte Wärmemenge pro 50 ml Lösung war von der Grössenordnung von 1 cal; die Messwerte sind mit einem maximalen Fehler von 5% behaftet.

**2. Diskussion** [7]. – Bei der Interpretation der thermodynamischen Daten geht man von der Annahme aus, dass die Standardentropie  $S$  und die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  des Komplexions in bestimmter Weise von Grösse und Ladung des Ions abhängen. Die einfachste Annahme ist, dass diese thermodynamischen Grössen sich gleich verhalten wie jene *einatomiger Aquoionen*, für welche genügend Daten bekannt sind, d. h.:

- für Ionen gleicher Ladung nehmen  $-S$  und  $-\Delta H_f$  mit dem reziproken Ionenradius monoton zu.
- für Ionen mit gleichem Radius nehmen  $-S$  und  $-\Delta H_f$  mit der Ladung monoton zu.

<sup>1)</sup> Diese Konstante ist um 0,12 log-Einheiten grösser als in Kaliumchloridlösung [4].

Tabelle 2. Thermodynamische Daten der SEUPTMTA-Komplexe bei 20° und  $\mu = 0,1$  (KNO<sub>3</sub>)  
 $\Delta G$  und  $\Delta H$  in kcal/Mol und  $\Delta S$  in cal · Mol<sup>-1</sup>grad<sup>-1</sup>; Genauigkeit:  $\Delta G$ :  $\pm 0,1$  kcal/Mol;  $\Delta H$ :  $\pm 0,2$  kcal/Mol;  $\Delta S$ :  $\pm 0,9$  cal · Mol<sup>-1</sup>grad<sup>-1</sup>

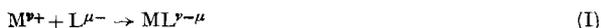
	La	Ce	Pr	Nd	Sm *)		Eu *)			Gd	Dy	Er	Yb	Lu
- $\Delta G$	15,05	15,69	16,06	16,17	17,72	17,72	17,72	18,15	18,15	18,37	19,65	19,86	20,70	20,88
$\Delta H$	3,78	3,60	3,92	4,2	5,65	5,52	5,95	5,81	4,95	4,95	4,56	4,21	3,65	3,53
$\Delta S$	63,7	65,8	68,1	69,5	79,4	78,9	82,2	81,7	79,2	79,2	82,6	80,7	80,3	83,4

\*) in KClO<sub>4</sub> ( $\mu = 0,1$ ).

Tabelle 3. Thermodynamische Daten der SEUEDTA-Komplexe [6] bei 25° und  $\mu = 0,1$  (KNO<sub>3</sub>)  
 $\Delta G$  und  $\Delta H$  in kcal/Mol und  $\Delta S$  in cal · Mol<sup>-1</sup>grad<sup>-1</sup>

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
- $\Delta G$	20,72	21,07	21,49	21,89	22,54	22,72	22,92	23,62	24,25	24,61	25,06	25,44	25,91	26,11
$\Delta H$	-2,93	-2,94	-3,20	-3,62	-3,35	-2,56	-1,73	-1,11	-1,21	-1,36	-1,71	-1,87	-2,31	-2,51
$\Delta S$	59,7	60,8	61,4	61,3	64,4	67,6	71,2	75,5	77,3	78,0	78,3	79,1	79,2	79,1

Diese Resultate sind auch im Rahmen eines elektrostatischen Modells zu erwarten. Aus diesem Grunde ist die Annahme einer monotonen Änderung von  $S$  und  $\Delta H_f$  als Funktion des reziproken Ionenradius wohl auch für die Komplexe  $ML_n(H_2O)_m^{v-n\mu}$  des Liganden  $L^{\mu-}$  mit Metall-Ionen gleicher Ladung gerechtfertigt. Diese Annahme ist plausibel, sofern  $m$  und  $n$  innerhalb einer Reihe gleich bleiben und das Koordinationsverhalten (Zähigkeit) von  $L$  sich nicht ändert. Zwischen den experimentell ermittelten Grössen  $\Delta H$  und  $\Delta S$  der Komplexbildung nach (I), der Bildungsenthalpie



$\Delta H_f$  und der Standardentropie  $S$  der Reaktionspartner gelten konventionell folgende Gleichungen:

$$\Delta H = \Delta H_f(ML^{v-\mu}) - \Delta H_f(M^{v+}) - \Delta H_f(L^{\mu-}), \quad (1)$$

$$\Delta S = S(ML^{v-\mu}) - S(M^{v+}) - S(L^{\mu-}). \quad (2)$$

Bei Anwendung der Gleichungen (1) und (2) auf eine Reihe von Zentralatomen gleicher Ladung und gleicher Koordinationszahl sowohl im Aquoion als auch im Komplex kommen wir zum Schluss, dass die Kurven in den graphischen Darstellungen ( $\Delta S, 1/r$ ) und ( $\Delta H, 1/r$ ) kontinuierlich verlaufen sollten.

Solche Auftragungen werden für die Interpretation der experimentellen Daten verwendet. Da für die  $SE^{III}$ -Kationen  $1/r$  angenähert linear mit der Ordnungszahl zunimmt, wird in den graphischen Darstellungen anstelle von  $1/r$  oft die Ordnungszahl als Variable verwendet. Wenn Abweichungen vom erwarteten monotonen Verlauf von Unterschieden in der Struktur des Komplex-Ions herrühren, sind folgende Möglichkeiten zu berücksichtigen:

- das Vorhandensein einer verschiedenen Anzahl von koordinierten Wassermolekeln im Komplex,
- die Betätigung einer verschiedenen Zähigkeit des Liganden,
- Konformationsunterschiede.

Solche Vergleiche sind aber immer relativ, d. h. man kann nur Unterschiede innerhalb der Reihe feststellen. Die Fig. 1 und 2 lassen erkennen, dass die Grössen  $\Delta H$  und  $\Delta S$  im Gegensatz zu  $\Delta G$  nicht monoton mit  $1/r$  variieren.

In der Mitte der Ln-Reihe nimmt die Bildungsentropie wesentlich stärker zu als am Anfang und Ende. Noch deutlicher zeigt die Exothermie den nicht-monotonen Verlauf: sowohl am Anfang wie am Ende der Reihe steigt  $-\Delta H$  mit der Ordnungszahl an, während im mittleren Bereich eine Abnahme um ca. 2,5 kcal/Mol zu beobachten ist.  $\Delta G$  variiert dagegen monoton von  $La^{3+}$  zu  $Lu^{3+}$ .

Bis heute sind in bezug auf die  $SE^{III}$ -EDTA-Komplexe folgende Hypothesen zur Interpretation dieses Verhaltens aufgestellt worden. Nach *Betts & Dahlinger* [8], die als erste die  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte der Bildung der EDTA-Komplexe veröffentlichten, wird der  $\Delta S$ -Sprung durch Abnahme der Zähigkeit des Chelatliganden erklärt, in der Meinung, dass Komplexe mit nicht-koordinierten Ligandatomen eine grössere Standardentropie haben sollten.

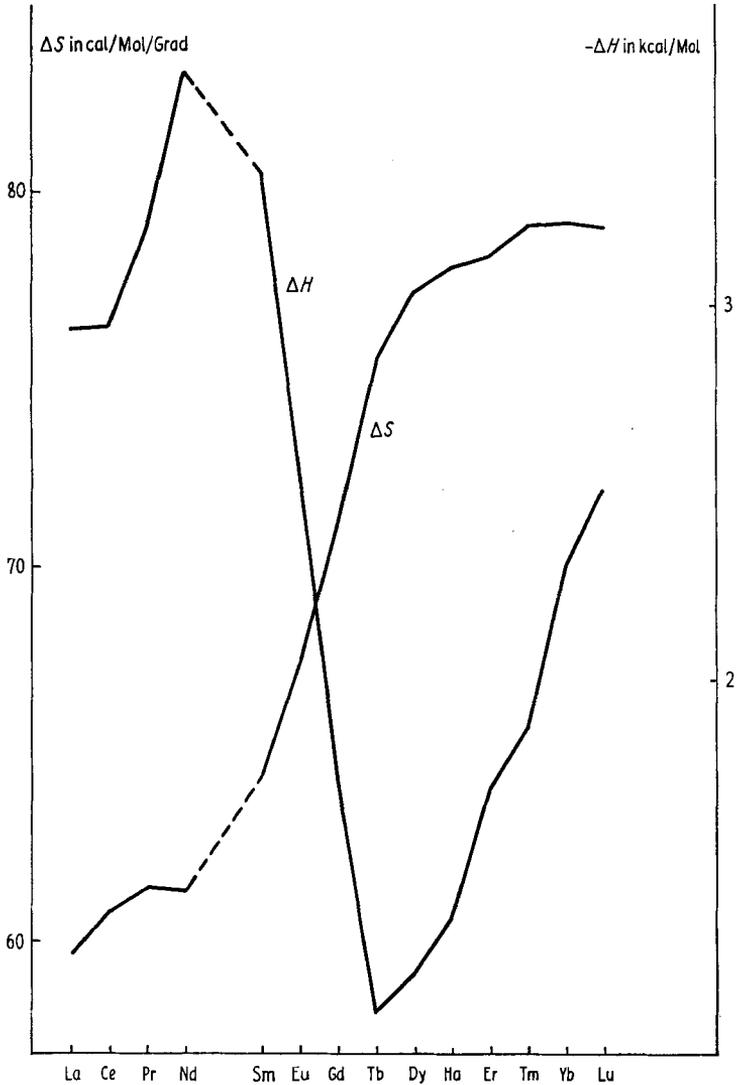


Fig. 1.  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte bei der Bildung der EDTA-Komplexe in Funktion der Ordnungszahl

Die Autoren stützen ihre Ansicht auf die Behauptung von Cobble [9], wonach die Bildung jedes Chelat-Fünf-Ringes mit einer Entropieänderung von  $-14 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{grad}^{-1}$  und das Freisetzen einer Wassermolekel mit einer solchen von  $+17 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{grad}^{-1}$  verbunden sei. Nun ist aber die Entropieänderung bei der Bildung der EDTA-Komplexe der schweren SE etwa  $10 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{grad}^{-1}$  grösser als bei den leichten SE (Höhe des  $\Delta S$ -Sprunges, s. Fig. 1), was mit der Annahme gedeutet wird, dass sich bei den Ersteren zwei Chelatringe weniger bilden und eine Wassermolekel weniger in Freiheit gesetzt wird ( $2 \times 14 - 17 = 11$ ). Beim Übergang von den leichten zu den schweren SE soll also die Zähigkeit des EDTA-Anions um 1 abnehmen, aber zwei Chelatringe weniger entstehen, und die Autoren nehmen deshalb an, dass am Anfang der SE-Reihe eine Carboxylatgruppe der EDTA nicht koordiniert sei (5-zählige EDTA) und am Ende der Reihe sich zudem ein N-Atom vom Metall gelöst habe (4-zählige EDTA).

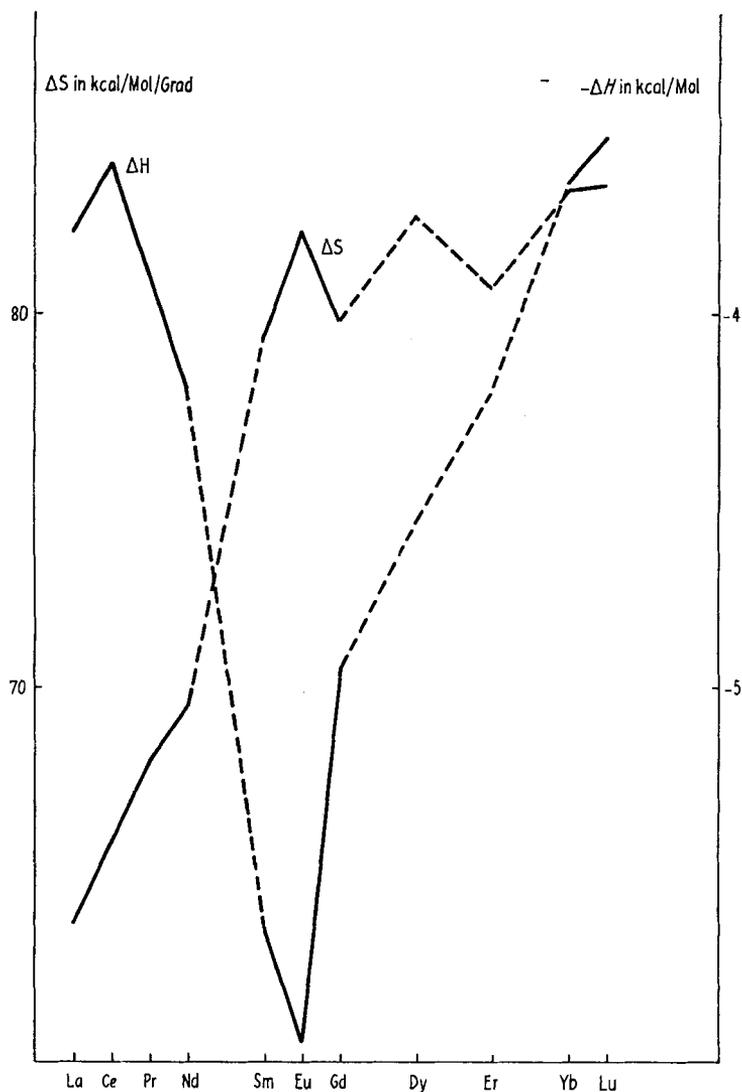
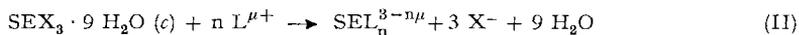


Fig. 2.  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte bei der Bildung der TMTA-Komplexe in Funktion der Ordnungszahl

Mackey, Powell & Spedding [6], welche die thermodynamischen Daten der betrachteten Komplexe bestimmten (siehe Tab. 3), haben darauf hingewiesen, dass die Unstetigkeit im  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Verlauf bei allen damals untersuchten Liganden an derselben Stelle auftritt. Man könnte dann von einer «natürlichen» Sequenz der  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte reden, wie sie bei den Stabilitätskonstanten der Komplexe der  $3d$ -Metall-Ionen gefunden wurde (*Irving-Williams-Reihe*), und die sich nicht mit einer Änderung in der Zahl koordinierter Donoratome des Liganden erklären liesse. Auf Grund der Verdünnungswärmen [10], der relativen Viskosität [11], des scheinbaren molaren Volumens [12] und der Wärmekapazität [13] von wässrigen Lösungen der  $SE^{III}$ -

Chloride und -Nitrate sind einige Jahre später *Spedding* et al. zur Auffassung gekommen, dass es zwei Serien von Aquoionen mit verschiedenen Koordinationszahlen gäbe. Sie schlugen ein Gleichgewicht zwischen dem Octa- und dem Nonaquo- $SE^{III}$ -Ion vor, von denen das Letztere bei den leichteren und das Erstere bei den schweren SE überwiegen sollte. Ähnliche Ansichten haben auch andere Autoren vertreten [14]. Die Daten von *Spedding* et al. lassen sich aber auch verstehen, falls die  $SE^{III}$ -Aquoionen wohl alle die gleiche Koordinationszahl, aber eine verschiedene Struktur haben. Neuere Messungen zeigten dann, dass der  $\Delta S$ -Sprung bei Komplexen mit verschiedenen Liganden nicht immer an derselben Stelle und in gleichem Ausmass auftritt. *Moeller* et al. [15] erklärten die Verschiebung als Folge der Änderungen einer nicht genauer definierten Konfigurationsentropie (Rotation und Schwingung) des Komplexes, die besonders gross sein sollte, falls die Liganden eine grosse Anzahl Freiheitsgrade besitzen. *Staveley* [16] hat dann später auf Grund seiner  $\Delta H$ -Daten darauf hingewiesen, dass die Koordinationszahl des Metalls sowohl bei den Aquoionen, als auch bei den Komplexen wechseln könnte. Unter dieser Voraussetzung könnte für die Grössen  $S(M^{r+})$ ,  $S(ML^{r-\mu})$ ,  $\Delta H_f(M^{r+})$  und  $\Delta H_f(ML^{r-\mu})$  keine monotone Abhängigkeit vom reziproken Ionenradius erwartet werden. Dann wäre eine Deutung der Unstetigkeiten im Verlauf von  $(\Delta S, 1/r)$  und von  $(\Delta H, 1/r)$  fast unmöglich. Man hat deshalb in den letzten Jahren versucht, den Einfluss des Ionenradius auf das Aquoion einerseits und denjenigen auf den Komplex separat zu untersuchen. Zu diesem Zweck haben z. B. *Staveley* und Mitarbeiter [16] die Lösungswärme von  $SE(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$  (c) und  $SE(BrO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  (c) bestimmt und mit den Resultaten die Enthalpie der Reaktion



(II) berechnet. Diese Reaktion unterscheidet sich von (I) dadurch, dass das  $SE^{III}$ -Kation nicht mehr erscheint, für welches in der Lanthanidenreihe keine monotone Abhängigkeit von  $S$  und  $\Delta H_f$  mit  $1/r$  vermutet wird. Die thermodynamischen Daten von (II) sind besonders aufschlussreich, falls die Reaktion zur Bildung von Komplexen ohne koordinierte Wassermolekeln führt, da dann  $\Delta H_f(ML_n^{r-n\mu})$  monoton mit  $1/r$  variieren sollte. Dies scheint bei den 1:3-Komplexen mit Dipicolinat und Diglykolat ( $n = 3$ ) der Fall zu sein.

*Staveley* [16] glaubt gezeigt zu haben, dass tatsächlich  $\Delta H$  sich linear mit  $1/r$  ändert, falls die Hydratationsunterschiede in den Aquoionen und in den Komplexen eliminiert werden. Er nimmt dabei aber stillschweigend eine monotone Änderung von  $\Delta H_f(SEX_3 \cdot 9 H_2O (c))$  mit  $1/r$  an und schliesst aus dem erhaltenen monotonen Verlauf der Reaktionsenthalpie von (II) auch auf denjenigen von  $\Delta H_f(SEL_n^{3-n\mu})$  für die 1:3-Komplexe der beiden erwähnten Liganden. Die kleinen auftretenden Abweichungen von der Linearität die zwischen  $La^{3+} - Gd^{3+}$  und  $Gd^{3+} - Lu^{3+}$  vorkommen und nur ca. 0,1 kcal/Mol ausmachen, werden mit Kristallfeldstabilisierungseffekten erklärt. *Mayer & Glasner* [17] haben aber röntgenographisch gezeigt, dass in der isomorphen Reihe der  $SE^{III}(BrO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  die kristallographischen Parameter  $a$  und  $c$  nicht kontinuierlich abnehmen. Aus diesem Grund ist eine lineare Abhängigkeit der Bildungsenthalpien dieser Salze von  $1/r$  nicht gesichert. Damit wird die Deutung *Staveley's* in Frage gestellt.

*Bertha & Choppin* [18] geben Daten für die Standardentropie der  $SE^{III}$ -Aquoionen an, die aus der Löslichkeit und Lösungsenthalpie der wasserfreien Iodate in

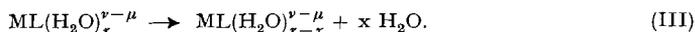
Kombination mit der Entropie des festen Salzes erhalten wurden. Die Entropie des Festkörpers ist dabei aber nicht experimentell bestimmt, sondern nach *Latimer* [19] aus Atominkrementen berechnet worden, was die Zuverlässigkeit der Daten erheblich beeinträchtigt. Mit den derart gewonnenen Werten von  $S(M^{3+})$  haben die Autoren Hydratationsentropien berechnet:  $\Delta S_h(M^{3+}) = S(M^{3+}) - S(M^{3+}_g)$  und behaupten, dass sich in diesen die beachtete Unstetigkeit (Fig. 1) der Bildungsentropie  $\Delta S$  der EDTA-Komplexe widerspiegeln, d. h., dass die Summe  $\Delta S + S_h(M^{3+})$  annähernd konstant bleibt. Daraus folgern *Bertha & Choppin*, dass die Entropie  $\Delta S_g$  der Gasphasenreaktion zwischen  $M^{3+}_g$  und  $L^{4-}_g$  für alle SE gleich gross bleibt, indem sie annehmen, dass die Hydratationsenthalpie  $\Delta S_h(ML^-)$  der Komplex-Ionen praktisch nicht vom Zentralatom abhängt:

$$\Delta S_g = \Delta S - \Delta S_h(ML^-) + \Delta S_h(M^{3+}) + \Delta S_h(L^{4-}). \quad (3)$$

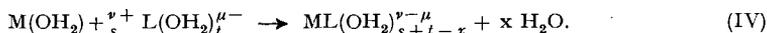
Dieser Schluss ist aber nur dann gerechtfertigt, wenn die Zahl der zusätzlich zum Liganden koordinierten Wassermolekeln in der ganzen SE-Reihe dieselbe bleibt, was aber nicht zutrifft [20] [21].

Für eine weitere Interpretation der Daten scheint es nun angebracht zu untersuchen, wie die Reaktionsentropie beeinflusst wird durch die Anzahl der Wassermolekeln, die an der betreffenden Reaktion beteiligt sind. Das Ergebnis könnte es erlauben, eventuelle Änderungen in der Zahl  $m$  der koordinierten Wassermolekeln zu erkennen. Oft wird postuliert, dass grosse und positive  $\Delta S$ -Werte auf eine erhebliche Zunahme der Teilchen in Lösung während der Komplexbildung hindeuten, was im allgemeinen mit der Freisetzung von Wassermolekeln erklärt wird. So z. B. kann man die grösseren  $\Delta S$ -Werte bei der Komplexbildung negativ geladener und stark hydratisierter Liganden im Vergleich zu jenen mit ungeladenen Liganden verstehen. Aber man kann nicht direkt aus  $\Delta S$  auf die Zahl der an der Reaktion beteiligten Wassermolekeln schliessen. Viel leichter ist es dagegen, eine Änderung von  $m$  in einer Reihe analoger Komplexbildungen zu erkennen. So ist  $\Delta S$  für die Bildung von  $MnEDTA^{2-}$  ( $47 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ ) im Vergleich zu den EDTA-Komplexen anderer oktaedrischer  $3d$ -Kationen ( $58 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ ) verhältnismässig klein, was darauf hindeutet, dass bei der Komplexbildung von  $Mn^{2+}$  sich nicht 6, sondern nur 5  $H_2O$  vom Metall ablösen. In der Tat ist die Heptakoordination von  $Mn^{2+}$  im festen EDTA-Komplex röntgenographisch von *Hoard* [22] bewiesen worden.

Nach *Cobble* [23] soll die Änderung der Entropie beim Vorgang III pro  $H_2O$ -Molekel  $+16,7 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$  betragen, nämlich so viel, wie die molare Entropie des flüssigen Wassers bei  $25^\circ$ :



Dabei wurde aber ausser acht gelassen, dass in den konventionellen Gleichgewichtskonstanten und thermodynamischen Funktionen die an der betreffenden Reaktion beteiligten Wassermolekeln unberücksichtigt bleiben, indem man eine 1:1-Komplexbildung mit (I) formuliert, während die vollständige Gleichung wie folgt lautet:



Es sind also zwei numerisch nicht identische Werte der thermodynamischen Funktionen zu betrachten, je nachdem man die beteiligten Wassermolekeln berücksichtigt

oder nicht. Die nicht der üblichen Konvention entsprechenden Grössen seien mit einem Stern bezeichnet:

$$\Delta G^* = -RT \ln K_V = \Delta G - x \cdot RT \ln (\text{H}_2\text{O}), \quad (4)$$

wobei  $\Delta G = -RT \ln K_{II}$  bedeutet. Für die Entropieänderung erhalten wir:

$$\Delta S^* = - \frac{\delta \Delta G^*}{\delta T} = \Delta S + x \cdot R \cdot \ln (\text{H}_2\text{O}). \quad (5)$$

Die Annahme von *Cobble* für eine Reaktion vom Typus (III), bei der lediglich Wasser abgespalten wird, ist für das entsprechende  $\Delta S^*$  aber nicht für  $\Delta S$  gerechtfertigt, sofern die Entropien  $S^*$  von  $\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_r$  und  $\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_{r-x}$  praktisch identisch sind:

$$\Delta S_{IV}^* = + x \cdot 16,7 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}. \quad (6)$$

Das führt für die konventionell definierte Reaktionsentropie von III zu folgendem Ausdruck:

$$\Delta S_{IV} = x \cdot 16,7 - x \cdot R \ln (\text{H}_2\text{O}) = x \cdot (16,7 - 8). \quad (7)$$

Um den numerischen Wert in (7) zu finden, wurde anstelle der Aktivität des Wassers dessen Konzentration eingesetzt, wogegen man natürlich Einwände erheben kann. Es bleibt aber keine andere Möglichkeit, wenn wir Gleichung (7) auswerten wollen. Auf alle Fälle ist nicht zu erwarten, dass pro freigesetzte Wassermolekel ein Entropiegewinn von  $16,7 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$  resultiert, wie von *Cobble* behauptet, sondern wesentlich weniger (vgl. auch *Gorski* [25]).

*Ulrich* [25] hat schon vor 40 Jahren bei der Diskussion der Entropie der Ionen die bei der Hydratation eintretende Entropieabnahme auf  $6 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$  geschätzt, also gleich viel wie beim Gefrieren des Wassers verloren geht. Nach *Latimer* [26] beträgt der molare Entropiebeitrag des Wassers für hydratisierte feste Salze  $9,4 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$  und demnach wird der Entropieverlust des Systems  $7,3 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$  ( $=16,7-9,2$ ) sein. Der gleiche Wert wurde von *Latimer* [27] für Komplex-Ionen in Lösung vorgeschlagen.

Die entropisch begünstigte Reaktion IV kann nur dann stattfinden, wenn für den Bruch einer Bindung  $\text{M}-\text{OH}_2$  weniger als  $2,55 \text{ kcal/Mol}$  benötigt werden (d.h. wenn  $-\Delta H < T \cdot \Delta S$ ). Der Prozess kann nur als Unstetigkeit in einer Serie von sehr ähnlichen Komplexbildungsreaktionen in Erscheinung treten, z.B. im  $\Delta S$ -Sprung der Fig. 1, wo bei der Bildung der EDTA-Komplexe der leichten SE-Kationen weniger Wasser in Freiheit gesetzt wird als bei den schweren SE. Aus der Grösse des Sprungs ( $\sim 10 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ ) ergibt sich eine Änderung von einer einzigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel. Alles spricht dafür, dass sich bei den Aquoionen aller SE gleich viel Wasser in der Koordinationssphäre befindet, dass aber die Komplexe  $\text{SE}(\text{EDTA})^-$  verschieden stark hydratisiert sind [21]. Dass dem tatsächlich so ist, ergibt sich auch aus dem Vergleich der EDTA mit den TMTA-Komplexen, denn bei den Ersteren erscheint die Unstetigkeit bei  $\text{Sm}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$  und bei den Letzteren bei  $\text{Pr}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$  (Fig. 1 und 2). Wenn sich die Aquoionen, nicht aber die Komplexe im Hydratationsgrad<sup>2)</sup> voneinander unterscheiden würden, müsste die Unstetigkeit an derselben Stelle auftreten.

<sup>2)</sup> Hydratationsgrad bedeutet die Anzahl Wassermolekeln pro Metallatom im betrachteten Aquoion oder Komplex.

Weder das Anion der EDTA noch dasjenige der TMTA kann die Kugel des SE-Kations völlig umfassen, so dass noch  $\text{H}_2\text{O}$  im Komplex koordiniert bleibt. Mit kleiner werdendem Kationenradius (Lanthanidenkontraktion) wird die Umfassung besser, so dass bei den schweren SE eine Wassermolekel mehr entfernt wird bei der Komplexbildung als bei den leichten SE. Da die beiden N-Atome der TMTA aber weiter voneinander entfernt sind, ist deren Anion befähigt, die Kugel etwas besser zu umfassen, so

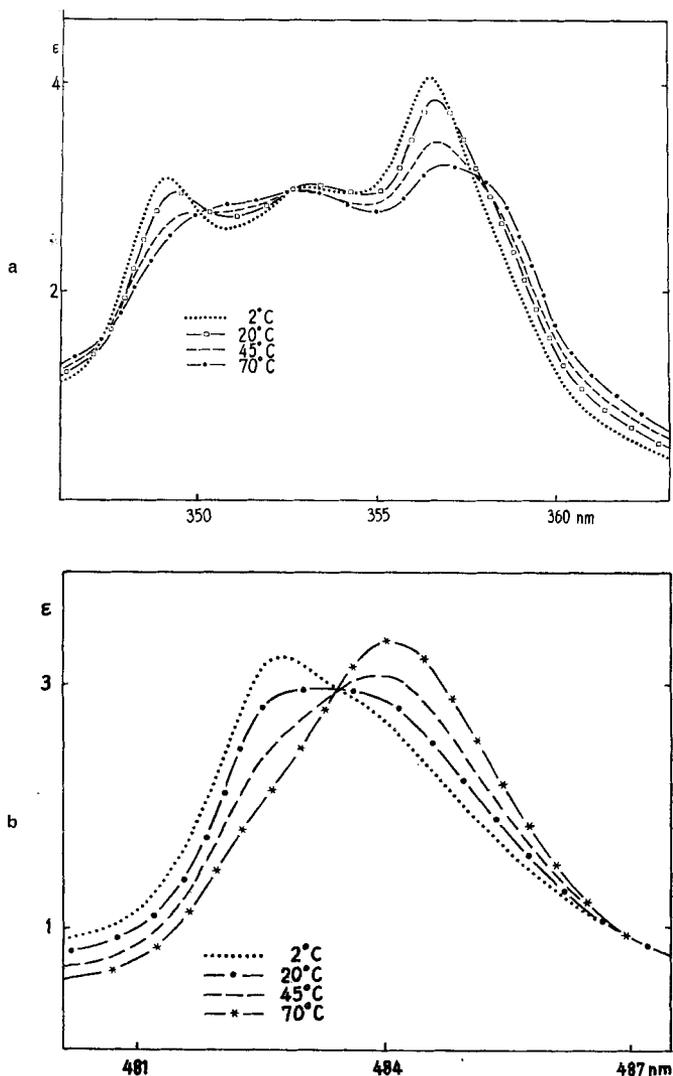


Fig. 3. Absorptionsspektren von wässrigen LnTMTA-Lösungen in Abhängigkeit der Temperatur  
 $\epsilon$  = molare Extinktionskoeffizient

- a)  $[\text{NdTMTA}^-]_t = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\mu = 0,40$  ( $\text{NaClO}_4$ ), 5 cm Küvetten  
 b)  $[\text{PrTMTA}^-]_t = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\mu = 0,20$  ( $\text{NaClO}_4$ ), 5 cm Küvetten

dass die Unstetigkeit schon bei grösseren Kationen auftritt. Dass dem so ist, zeigen auch die Spektren mit aller Deutlichkeit. Im Gebiet der Unstetigkeit sind zwei Komplexe, die sich in einer Wassermolekel voneinander unterscheiden, im Gleichgewicht miteinander und dieses Gleichgewicht ist natürlich temperaturabhängig (Unterschiede in  $\Delta H$ ). Das ergibt eine Temperaturabhängigkeit der Spektren, welche bei den EDTA-Komplexen für  $\text{Eu}^{3+}$  [21] und bei den TMTA-Komplexen für  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{Pr}^{3+}$  zu beobachten ist (Fig. 3 a und 3 b). Die Bindungsenergie  $\text{M}-\text{OH}_2$  ergibt sich etwa aus der Grösse des  $\Delta H$ -Sprunges der Fig. 1 und 2, welcher ca. 3 kcal/Mol beträgt. Man erkennt, dass sich für IV ( $x = 1$ ) die beiden Terme der *Gibbs-Helmholtz*'schen Gleichung  $\Delta H$  und  $T \cdot \Delta S$  gerade etwa kompensieren und das ist der Grund, weshalb die bei  $\Delta H$  und  $\Delta S$  der Komplexbildung zu beobachtende Unstetigkeit in  $\Delta G$  nicht auftritt (Tabelle 3).

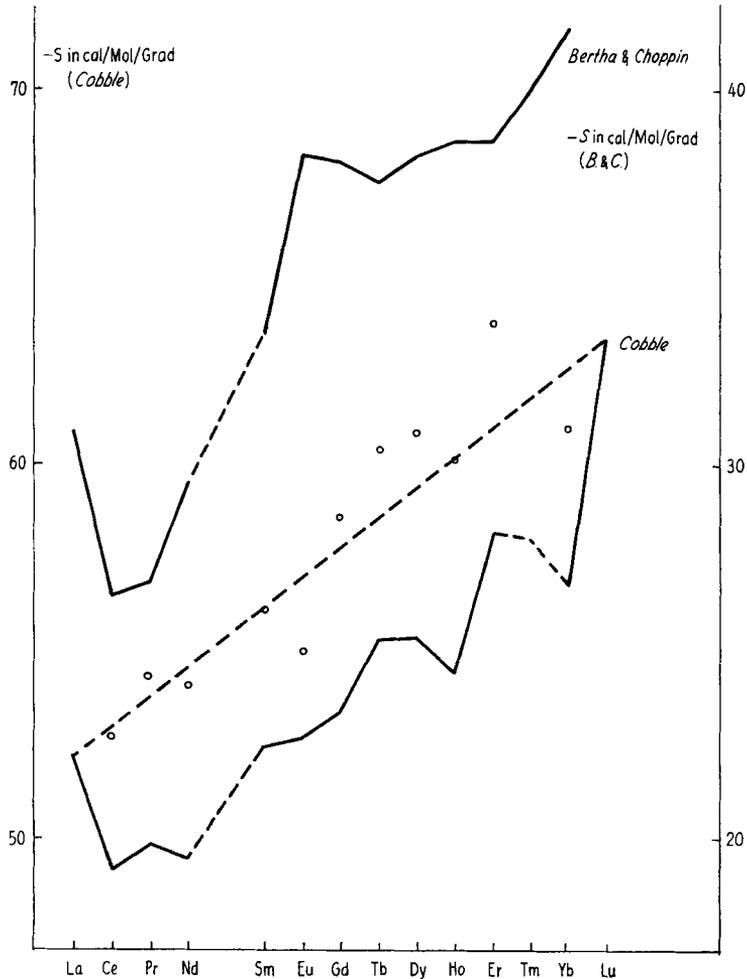


Fig. 4. Standardentropien der dreiwertigen Lanthanid-Ionen in Funktion der Ordnungszahl  
o: Standardentropie nach Cobble, korrigiert für die elektronische Entropie

Die kleineren zu beobachtenden Unstetigkeiten, sowohl bei den leichten als auch bei den schweren SE (Zickzack-Verlauf von  $\Delta S$  und  $\Delta H$  als Funktion von  $1/r$  in Fig. 1 und 2) könnten – falls sie überhaupt signifikant sind – mit Änderungen der Entartung der elektronischen Grundzustände zusammenhängen [28]. Damit sollen sich die Abweichungen von der Linearität der Abhängigkeit der Standardentropien der Aquoionen von der Ordnungszahl deuten lassen [17]. Wie sich diese Korrektur auswirkt zeigt die Fig. 4.

In Fig. 5 ist die Summe  $\Delta S + S(M^{3+} \text{ aq})$  vs.  $1/r$  aufgetragen für die EDTA- und TMTA-Komplexe sowie für die Tris-dipicolinate  $[\text{SE}(\text{Dip})_3]^{3-}$ . Diese Summe gibt den

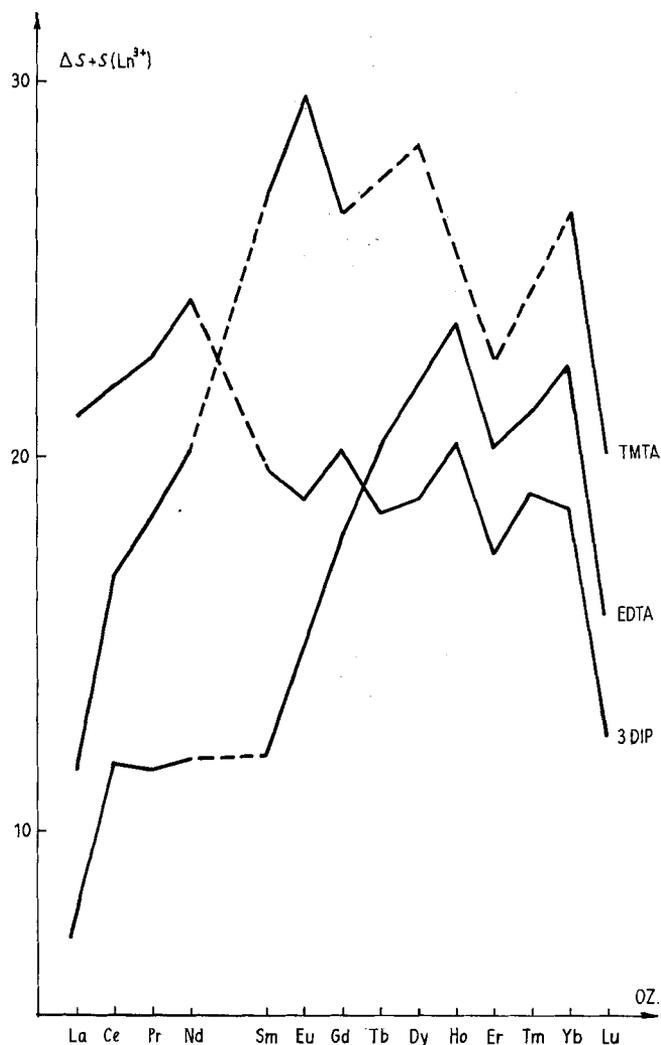


Fig. 5.  $\Delta S + S(\text{Ln}^3)$  für die Bildung der 1:1-Komplexe mit TMTA, EDTA und der 1:3-Komplexe mit Dipicolinat (= DIP), in Funktion der Ordnungszahl

Verlauf der Standardentropie des Komplex-Ions wieder. Trotz der kleineren Zickzack-Fluktuationen erkennt man deutlich die grosse Unstetigkeit bei den Komplexen mit den beiden sexadentaten Liganden, welche die Unstetigkeit von  $\Delta S$  (Fig. 1 und 2) widerspiegelt und erneut zeigt, dass die letztere mit dem Komplex-Ion und nicht mit dem Aquoion zusammenhängt. Bei den Dipicolinaten fehlt diese grosse Unstetigkeit, da natürlich der Effekt des Umfassens der Kationenkugel beim nur tridentaten Liganden nicht auftreten kann.

Sehen wir uns nun auch die absoluten Werte von  $\Delta S$  und  $\Delta H$  der Bildung der Komplexe mit EDTA und TMTA an und nicht nur deren Verlauf als Funktion der Ordnungszahl. Die Reaktionsentropie bei TMTA ist nur etwa  $3 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$  positiver als bei EDTA. Wenn Komplexe analoger Struktur und Zusammensetzung (Hydratationsgrad) entstehen würden, müsste  $\Delta S$  bei der Bildung von  $\text{SE}(\text{TMTA})_{\text{aq}}^-$  etwas weniger positiv sein als bei der Bildung von  $\text{SE}(\text{EDTA})_{\text{aq}}^-$ , da das beweglichere TMTA-Anion bei der Koordination mehr Konformationsentropie verliert. Der Befund, dass es gerade umgekehrt ist, weist darauf hin, dass bei der ersten Reaktion (TMTA-Komplex) mehr Wasser in Freiheit gesetzt wird. Das würde auch die Daten für die Reaktionsenthalpie verständlich machen, die zeigen, dass die EDTA-Komplexe in exothermer Reaktion entstehen, während der Bildungsprozess der TMTA-Komplexe endotherm ist. Im Gebiet ausserhalb der Unstetigkeit beträgt die  $\Delta H$ -Differenz etwa  $6 \text{ kcal/Mol}$ . Diese grosse Differenz kann kaum allein auf die grösseren Spannungen des Chelat-Sechs-Ringes gegenüber dem analogen Chelat-Fünf-Ring zurückzuführen sein, sondern dürfte durch einen verschiedenen Hydratationsgrad der Komplexe  $\text{SE}(\text{TMTA})^-$  und  $\text{SE}(\text{EDTA})^-$  zustandekommen. Durch die Untersuchung von Mischkomplexen, welche neben TMTA noch einen weiteren Chelatliganden koordiniert enthalten, dürfte sich diese Frage abklären lassen. Solche Mischkomplexe müssten bei TMTA wesentlich weniger stabil sein als bei EDTA.

Wir danken der Stiftung *Entwicklungsfonds Seltene Metalle*, die uns den Kauf von reinsten Lanthanoxiden ermöglichte.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Ackermann & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **32**, 1544 (1949); *G. Schwarzenbach & E. Freitag*, *Helv.* **34**, 1492, 1503 (1951).
- [2] *H. A. Weakliem & J. L. Hoard*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 549 (1959).
- [3] *F. L'Éplattenier & G. Anderegg*, *Helv.* **47**, 1792 (1964).
- [4] *G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg*, *Helv.* **42**, 937 (1954).
- [5] *G. Anderegg*, *Helv.* **46**, 1833 (1963); **48**, 1722 (1965).
- [6] *J. L. Mackey, J. E. Powell & F. H. Spedding*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2047 (1962).
- [7] *G. Geier & U. Karlen*, *Helv.* **54**, 135 (1971).
- [8] *R. H. Betts & O. F. Dahlinger*, *Canad. J. Chemistry* **37**, 91 (1959).
- [9] *J. W. Cobble*, *J. chem. Physics* **21**, 1451 (1951).
- [10] *F. H. Spedding, S. A. Crejka & C. W. de Kock*, *J. physic. Chemistry* **70**, 2423 (1966).
- [11] *F. H. Spedding & M. J. Pikal*, *J. physic. Chemistry* **70**, 2430 (1966).
- [12] *F. H. Spedding, M. J. Pikal & B. O. Ayers*, *J. physic. Chemistry* **70**, 2440 (1966).
- [13] *F. H. Spedding & K. C. Jones*, *J. physic. Chemistry* **70**, 2450 (1966).
- [14] *I. Grenthe*, *Acta chem. scand.* **17**, 2487 (1963); *P. L. Edelin de la Praudière & L. A. K. Staveley*, *J. inorg. nucl. Chemistry* **26**, 1713 (1964).
- [15] *T. Moeller & R. Ferrus*, *J. inorg. nucl. Chemistry* **20**, 261 (1961); *T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrus, G. R. Feistel & W. J. Randell*, *Chem. Rev.* **65**, 1 (1965).
- [16] *L. A. K. Staveley, D. R. Markham & M. R. Jones*, *Nature* **211**, 1172 (1966); *J. inorg. nucl. Chemistry* **30**, 230 (1968).

- [17] *I. Mayer & Y. Glasner*, J. inorg. nucl. Chemistry 29, 1608 (1967).  
[18] *S. L. Bertha & G. R. Choppin*, Inorg. Chemistry 8, 613 (1969).  
[19] a) *W. M. Latimer*, «Oxydation Potentials», Prentice Hall Inc., New York 1953; b) J. Amer. chem. Soc. 43, 318 (1921).  
[20] *M. D. Lind, B. Lee & J. L. Hoard*, J. Amer. chem. Soc. 87, 1611, 1612 (1965).  
[21] *G. Geier, U. Karlen & A. v. Zelewsky*, Helv. 52, 1967 (1969).  
[22] *J. L. Hoard, B. Pedersen, S. Richards & J. V. Silverton*, J. Amer. chem. Soc. 83, 3533 (1961).  
[23] *J. W. Cobble*, J. chem. Physics 21, 1446 (1953).  
[24] *N. Gorski*, Z. Naturforschg. 24a, 402 (1969).  
[25] *H. Ulich*, Z. Elektrochem. 36, 497 (1930).  
[26] *W. D. Latimer*, *cf. cit.* [20 a], S. 364.  
[27] *W. D. Latimer & W. L. Jolly*, J. Amer. chem. Soc. 75, 1548 (1953).  
[28] *R. J. Hinchev & J. W. Cobble*, Inorg. Chemistry 9, 917 (1970).

## 19. $^{13}\text{C}$ -, $^{14}\text{N}$ - und $^1\text{H}$ -kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an *m*-/*p*-substituierten N-Methylpyridiniumjodiden

von **F. W. Wehrli, W. Giger** und **W. Simon**

Organisch-chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(30. XI. 70)

*Summary.* In a series of 21 *m*-/*p*-substituted N-methylpyridinium salts, N-methyl proton, carbon-13 and pyridinium nitrogen-14 chemical shifts were determined by heteronuclear double resonance, and partly in the case of the  $^{14}\text{N}$  nucleus and the methyl protons by direct measurement. In a few compounds the quadrupole relaxation times proved to be too short for the  $^{14}\text{N}$  coupling to be detected. This problem was overcome by adequately rising the sample temperature. For all three nuclei a marked dependence of the chemical shifts on the nature of the substituent could be established. Increased nitrogen  $\pi$ -electron density shifts the resonances towards higher fields. In the case of the  $^{14}\text{N}$  shieldings, this tendency is attributed to changes in the paramagnetic screening term, whereas for  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  an interpretation is given in terms of a neighbour anisotropy contribution. The latter explanation is based on the observation that the calculated carbon and hydrogen charge densities show no significant variations throughout the series. Excellent shift correlations were obtained with *Hammelt* substituent constants when  $\sigma^+$ -values were used for donor substituents. A similar substituent dependence could be observed for the direct  $^{13}\text{CH}$  methyl coupling constants, whose magnitude increases with decreasing nitrogen charge density.

**1. Einleitung.** – In den letzten Jahren sind verschiedene Arbeiten erschienen, die den Einfluss von Substituenten auf die chemische Verschiebung von Protonen ( $^1\text{H}$ ) [1] [2] und in einigen Fällen auch von Kohlenstoff ( $^{13}\text{C}$ ) [3] [4] und Stickstoff ( $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$ ) [5] in der Seitenkette substituierter Aromaten zum Gegenstand hatten. Dabei konnte fast durchweg eine charakteristische Abhängigkeit der Lage der Resonanzfrequenz von der Art der Substitution beobachtet werden. So wurde die mit zunehmenden Donoreigenschaften der Substituenten verbundene Verschiebung nach höherem Feld durch Korrelationen mit *Hammelt*schen Substituentenkonstanten [1] [3] [5] oder mit lokalen Elektronendichten am betreffenden Kohlenstoffzentrum [2] rationalisiert. Die lineare Abhängigkeit der magnetischen Abschirmung von der Ladungsdichte wurde von *Spieseecke & Schneider* [6] an der isoelektronischen Aromatenreihe  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  beobachtet. Aus der Steigung der Korrelationsgeraden