

- [33] *W. J. Consideine*, J. chem. Physics 42, 1130 (1965).
 [34] *R. M. Hammaaker*, J. chem. Physics 43, 1843 (1965).
 [35] *C. H. Yoder, R. H. Tuck & R. E. Hess*, J. Amer. chem. Soc. 91, 539 (1969).
 [36] *F. W. Wehrli & W. Simon*, Helv. 53, 1612 (1970).
 [37] *J. A. Pople*, Mol. Physics 7, 168 (1958).
 [38] *J. D. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. 78, 4495 (1956).
 [39] *E. M. Kosower & J. A. Skorcz*, J. Amer. chem. Soc. 82, 2195 (1960).
 [40] «*Handbook of Organic Compound Identification*», p.319, Chem. Rubber Co., Cleveland 1967.

20. Die Komplexe der Hexamine «penten» und «ptetraen» Thermodynamik ihrer Bildung in wässriger Lösung ¹⁾

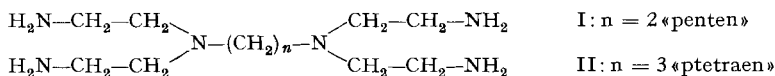
von **P. Paoletti, R. Walser, A. Vacca** und **G. Schwarzenbach**

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Firenze, und
 Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(25. XI. 70)

Summary. The two hexamines $(H_2N-CH_2-CH_2-)_2N-(CH_2)_n-N(-CH_2-CH_2-NH_2)_2$, «penten» ($n = 2$) and «ptetraen» ($n = 3$) have been investigated as chelating agents for Co^{III} (preparative study) and some of the divalent metal ions (potentiometric and calorimetric studies). Both amines function as sexadentate ligands for Co^{III} , Co^{II} and Ni^{II} , but one of the terminal amino-groups is much easier detached from the metal in case of $M(penten)^{n+}$ than in case of $M(ptetraen)^{n+}$, thus revealing more strain in the five-membered chelate rings of the girdle plane of the «penten» complexes. On the other hand, the six-membered chelate ring in $M(ptetraen)^{n+}$ is more strained than the five-membered ring comprising the tertiary nitrogen atoms of $M(penten)^{n+}$. Cu^{II} and Zn^{II} coordinate with both ligands only 5 of the 6 basic nitrogen atoms present. Both hexamines function as sexadentates again with Mn^{II} , but the metal is coordinated with a molecule of water in addition to the 6 nitrogen atoms in the «penten» complex in contrast to the «ptetraen» complex. The thermodynamic functions for the protonation of the hexamines and for the addition of metal ions in aqueous solution are understood in almost every detail. The dielectric shielding of the charges of the reactants exerted by the solvent has to be taken into account; it is reduced by electrostriction as well as by an increase in temperature. It is shown that the approach of charges of equal sign often is an exothermic process.

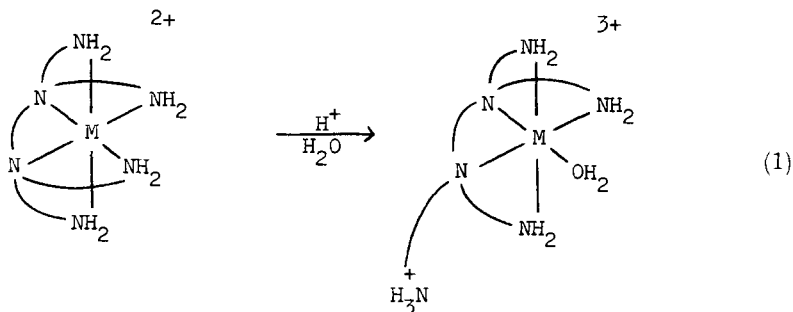
Nach den Regeln, wonach Chelat-Fünfringe besonders grosse Chelateffekte erzeugen und bei multidentaten Komplexbildern möglichst viele Ligandatome endständig an Äthylenketten sitzen sollen, die durch ebenfalls koordinationsfähige Atome miteinander zu verknüpfen sind, ist das Hexamin I der denkbar beste, offenkettig gebaute, sexadentate N-Donor.



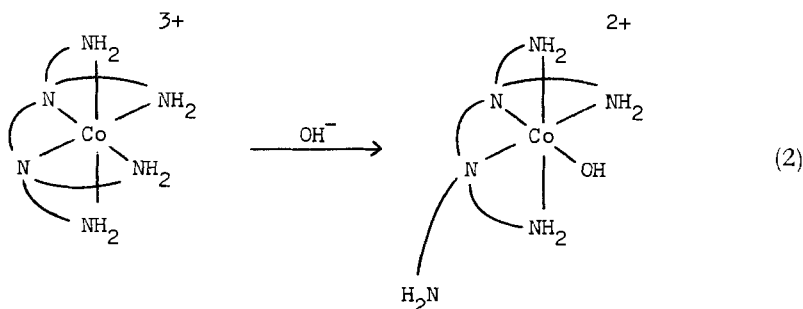
In der Tat sind die Stabilitätskonstanten seiner Komplexe $M(penten)^{2+}$ der zweiwertigen d^q -Kationen um einen Faktor bis zu 10^{11} grösser als β_n der entsprechenden Ammoniak-Komplexe $M(NH_3)_n^{2+}$ [1], und es handelt sich um die stabilsten Amin-komplexe, welche je beschrieben worden sind. Aber deren Stabilität wäre offenbar noch grösser, wenn das System der kondensierten Chelat-Fünfringe völlig spannungs-

¹⁾ Metallkomplexe mit Polyaminen, XIV.

frei wäre. Ein Anzeichen für diese Spannungen ist die unerwartet grosse Basizität der Komplexe, welche zeigt, dass man einen oder zwei der Chelatringe leicht öffnen kann unter Protonierung der sich vom Metall ablösenden Aminogruppe:



Aber nicht nur durch Angriff eines elektrophilen Reagenzes am N kann man Chelatringe öffnen, sondern auch durch Angriff eines nucleophilen Reagenzes am Metall, indem man diesem einen Heteroliganden anbietet. Sehr schön liess sich eine solche Reaktion beim inerten Kobalt(III)-Komplex studieren [2], eine Reaktion, die ebenfalls von den Ringspannungen beeinflusst wird:



Die sterische Behinderung der Atome einer Molekel muss sich natürlich vor allem in anomalen Bindungsabständen und Valenzwinkeln offenbaren. Kürzlich ist die Röntgen-kristallographische Untersuchung von $[\text{Co}(\text{penten})][\text{Co}(\text{CN})_6]$ veröffentlicht worden [3], dessen Kation ein stark verzerrtes Koordinationsoktaeder besitzt. Spannungen gibt es offensichtlich, wie beim Co^{III} -EDTA-Komplex [4], vor allem in der Ebene, in welcher der Chelatring mit den beiden tertiären Stickstoffatomen liegt, denn in dieser Gürtel Ebene beträgt der Winkel $\text{N}_t\text{-Co-N}_t$: 89° , die beiden Winkel $\text{N}_t\text{-Co-N}_p$: 83° und 86° und der Winkel $\text{N}_p\text{-Co-N}_p$: 102° (N_t = tertiärer und N_p = primärer Stickstoff), während die zwei Chelatringe, welche ungefähr senkrecht auf der Gürtel Ebene stehen, weniger gespannt erscheinen. Die Spannung eines einzelnen Chelat-Fünfringes ist offenbar nur gering, obschon der N-Co-N -Winkel im Äthylendiamin-Komplex $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ durchschnittlich nur 85° beträgt [5]. Wenn aber drei solcher Ringe benachbart sind, wie in der Gürtel Ebene der penten-Komplexe, kommt es zur Summierung der Spannungen, was sich auch chemisch bemerkbar macht in Vorgängen wie (1) und (2). Es ist zu vermuten, dass sich dabei, wie formuliert, einer der Chelatringe der Gürtel Ebene öffnet.

Dass das der Fall ist, wird für die Protonierung der EDTA-Komplexe durch die Struktur von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{EDTA})$ wahrscheinlich gemacht [6] und für die Reaktion (2) durch die Röntgen-kristallographische Untersuchung des Salzes $[\text{Co}(\text{OH})\text{penten}]_2$ bewiesen [7].

Während ein Chelat-Fünfring zu einem N-M-N-Winkel von weniger als 90° führt, ist dieser Winkel beim Chelat-Sechsring grösser als 90° . Die Spreizung rührt offenbar davon her, dass die energetisch günstigste Sessel-Konformation angestrebt wird, die dem Cyclohexan gleicht, bei welchem sämtliche C-C-C-Winkel 112° betragen. Beim Kobaltkomplex des Trimethyldiamins $\text{Co}(\text{tn})_3^{3+}$ ist ein Durchschnittswert von 95° für den N-Co-N-Winkel festgestellt worden [8], aber nicht nur dieser Winkel des Chelat-Sechsrings ist grösser als der Normalwert (90°), sondern auch die N-C-C- sowie der C-C-C-Winkel sind gespreizt, nämlich grösser als 109° . Analoges ist festgestellt worden bei den Nickelkomplexen von Bis-(3-aminopropyl)-amin (dpt) im Vergleich zu Bis-(2-aminoäthyl)-amin (den). Bei den Chelat-Sechsringen des $\text{Ni}(\text{dpt})_2^{2+}$, welche wieder Sessel-Konformation haben, sind sämtliche sechs Ringwinkel grösser als die Normalwerte, während bei den Chelat-Fünfringen von $\text{Ni}(\text{den})_2^{2+}$ der N-Ni-N-Winkel zu klein ist, aber die andern vier Ringwinkel etwa normal sind [9].

Die experimentell festgestellten geometrischen Verhältnisse lassen eindeutig erkennen, dass Chelat-Sechsringe stärker gespannt sind als Chelat-Fünfringe, was sich auch im optischen und chemischen Verhalten der Komplexe auswirkt [10]. Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen, dass die Adduktbildung stets weniger exotherm ist wenn sich ein Sechsring bildet, als wenn ein entsprechender Chelat-Fünfring entsteht.

Tabelle 1. *Reaktionsenthalpien (kcal/Mol) bei der Bildung von Chelat-Fünf- und Chelat-Sechsringen*
25°C

$\text{Ni}^{2+} + \text{en} \rightarrow \text{Ni}(\text{en})^{2+} : 9,25$	$\text{Ni}(\text{en})^{2+} + \text{en} \rightarrow \text{Ni}(\text{en})_2^{2+} : 9,19$	$\mu = 0,3$ [11]
$\text{Ni}^{2+} + \text{tn} \rightarrow \text{Ni}(\text{tn})^{2+} : 7,24$	$\text{Ni}(\text{tn})^{2+} + \text{tn} \rightarrow \text{Ni}(\text{tn})_2^{2+} : 7,34$	$\mu = 0,3$ [11]
$\text{Cu}^{2+} + \text{en} \rightarrow \text{Cu}(\text{en})^{2+} : 12,45$	$\text{Cu}(\text{en})^{2+} + \text{en} \rightarrow \text{Cu}(\text{en})_2^{2+} : 12,28$	$\mu = 0,3$ [11]
$\text{Cu}^{2+} + \text{tn} \rightarrow \text{Cu}(\text{tn})^{2+} : 11,02$	$\text{Cu}(\text{tn})^{2+} + \text{tn} \rightarrow \text{Cu}(\text{tn})_2^{2+} : 11,02$	$\mu = 0,3$ [11]
$\text{Ni}^{2+} + \text{den} \rightarrow \text{Ni}(\text{den})^{2+} : 11,85$	$\text{Ni}(\text{den})^{2+} + \text{den} \rightarrow \text{Ni}(\text{den})_2^{2+} : 13,45$	$\mu = 0,1$ [12]
$\text{Ni}^{2+} + \text{dpt} \rightarrow \text{Ni}(\text{dpt})^{2+} : 10,56$	$\text{Ni}(\text{dpt})^{2+} + \text{dpt} \rightarrow \text{Ni}(\text{dpt})_2^{2+} : 7,08$	$\mu = 0,1$ [12]
$\text{Cu}^{2+} + \text{den} \rightarrow \text{Cu}(\text{den})^{2+} : 18,00$	$\text{Cu}^{2+} + \text{dpt} \rightarrow \text{Cu}(\text{dpt})^{2+} : 16,09$	$\mu = 0,1$ [12]

Die geschilderten Spannungszustände bei Chelat-Fünf- und -Sechsringen lassen den Effekt eines Ersatzes der die beiden tertiären Stickstoffatome in I verknüpfenden Äthylengruppe durch eine $(\text{CH}_2)_3$ -Kette erraten. Die Spannung der zwei Fünfringe in der Gürtelenebene der Komplexe $\text{M}(\text{penten})^{2+}$ muss sich wegen der Spreizung des $\text{N}_t\text{-M-N}_t$ -Winkels verringern, aber dafür führen wir neue Spannungen im Chelat-Sechsring der Komplexe $\text{M}(\text{ptetraen})^{2+}$ ein. Um die Verhältnisse experimentell zu untersuchen, wurde das Hexamin II synthetisiert und die bei Zugabe zweiwertiger Metall-Ionen sich einstellenden Gleichgewichte aufgeklärt. Dabei zeigte es sich, dass die Komplexe $\text{M}(\text{ptetraen})^{2+}$ weniger basisch sind als die Komplexe $\text{M}(\text{penten})^{2+}$, entsprechend einer kleineren Gleichgewichtskonstante für den Vorgang (1). Auch die Öffnung eines Chelat-Fünfringes durch Angriff am Metall geht weniger leicht vor sich, denn der Kobalt^{III}-Komplex $\text{Co}(\text{ptetraen})^{3+}$ ist im Gegensatz zu $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ selbst in stark alkalischer Lösung beständig, so dass auch (2) eine kleinere Gleichgewichtskonstante hat als bei $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$.

Tabelle 2. Thermodynamische Daten, gültig für 25°C und $\mu = 0,1(KNO_3)$

Reaktion	«penten» log K	-ΔG	-ΔH	ΔS	«tetraen» log K	-ΔG	-ΔH	ΔS
H ⁺ + L → HL ⁺	10,10	13,72	11,30	8,1	10,24 ± 0,05	13,96 ± 0,07	11,00 ± 0,1	9,9 ± 0,5
H ⁺ + HL ⁺ → H ₂ L ²⁺	9,60	13,04	11,45	5,3	9,56 ± 0,02	13,04 ± 0,03	11,61 ± 0,1	4,8 ± 0,5
H ⁺ + H ₂ L ²⁺ → H ₃ L ³⁺	9,00	12,23	13,15	-3,1	9,18 ± 0,02	12,52 ± 0,03	12,68 ± 0,1	-0,5 ± 0,5
H ⁺ + H ₃ L ³⁺ → H ₄ L ⁴⁺	8,44	11,47	12,00	-1,8	8,44 ± 0,02	11,51 ± 0,03	13,35 ± 0,1	-2,8 ± 0,5
H ⁺ + H ₄ L ⁴⁺ → H ₅ L ⁵⁺	1,33	1,81	4,50	-9,0	2,45 ± 0,2	3,34 ± 0,3	4,26 ± 0,1	-3,1 ± 0,5
Mn ³⁺ + L → MnL ²⁺	9,24	12,57	8,85	12,5	5,3 ± 0,05	7,2 ± 0,07	2,57 ± 0,1	15,6 ± 0,5
Co ²⁺ + L → CoL ²⁺	15,55	21,15	14,75	21,5	13,29 ± 0,05	18,12 ± 0,07	12,42 ± 0,1	19,1 ± 0,5
Ni ²⁺ + L → NiL ²⁺	19,16	26,05	19,65	21,5	18,46 ± 0,05	25,2 ± 0,07	19,29 ± 0,1	19,8 ± 0,5
Cu ²⁺ + L → CuL ²⁺	22,15	30,16	24,50	19,0	21,10 ± 0,05	28,8 ± 0,07	22,73 ± 0,1	20,7 ± 0,5
Zn ²⁺ + L → ZnL ²⁺	16,15	21,95	14,50	25,0	14,86 ± 0,05	20,26 ± 0,07	12,04 ± 0,1	27,6 ± 0,5
Ni ²⁺ + HL ⁺ → Ni(HL) ³⁺	15,68	21,33	18,35	10,0	13,97 ± 0,1	19,05 ± 0,15	15,5 ± 0,4	11,9 ± 1
Cu ²⁺ + HL ⁺ → Cu(HL) ³⁺	20,2	27,48	24,80	9,0	19,1 ± 0,1	26,0 ± 0,15	23,1 ± 0,3	9,7 ± 1
Zn ²⁺ + HL ⁺ → Zn(HL) ³⁺	14,05	19,12	14,65	15,0	12,25 ± 0,1	16,70 ± 0,15	12,3 ± 0,3	14,8 ± 1
H ⁺ + NiL ²⁺ → Ni(HL) ³⁺	6,62	9,00	10,00	-3,3	5,73 ± 0,15	7,80 ± 0,2	7,20 ± 0,4	2,0 ± 1
H ⁺ + CuL ²⁺ → Cu(HL) ³⁺	8,12	11,04	11,60	-1,8	8,21 ± 0,15	11,16 ± 0,2	11,37 ± 0,4	-0,7 ± 1
H ⁺ + ZnL ²⁺ → Zn(HL) ³⁺	8,00	10,89	11,45	-1,9	7,65 ± 0,15	10,40 ± 0,2	11,26 ± 0,4	-2,9 ± 1

K in Liter/Mol; ΔG und ΔH in kcal/Mol; ΔS in cal/Grad, Mol

Für einen genaueren Einblick in die Verhältnisse benötigt man aber nicht nur die mit den Gleichgewichtskonstanten gegebenen freien Reaktionsenthalpien ΔG , sondern auch die Wärmetönungen ΔH , sowie die Entropieänderungen ΔS der Komplexbildungsvorgänge. Für die «penten»-Komplexe haben *Sacconi et al.* [13] diese thermodynamischen Daten bereits vor mehreren Jahren mitgeteilt, und auch die Komplexe des «ptetraen»'s wurden nun in Florenz kalorimetrisch untersucht (s. Tabelle 2); da ein Vergleich der nahe verwandten Chelatbildner I und II besonders interessant ist, sind die früher mit «penten» erhaltenen Resultate darin nochmals aufgeführt.

1. Allgemeines über die Thermodynamik der Adduktbildung in Lösung. –

Die Kräfte, welche zur Assoziation führen, sind entweder elektrostatisch oder nichtelektrostatisch, und die Auswirkung auf die thermodynamischen Funktionen ist bei diesen zwei Sorten verschieden. Die *Coulomb*-Kräfte sind weitreichend und werden deshalb von der dielektrischen Wirkung des Lösungsmittels stark beeinflusst, die ihrerseits wieder eine Funktion der Temperatur ist. Zu den nichtelektrostatischen Kräften gehören jene, welche zur Kovalenz der Bindungen führen, sowie die Kristallfeldstabilisierung und sterische Behinderungen (z.B. Ringspannungen). Diese nichtelektrostatischen Kräfte kommen erst ins Spiel, nachdem sich die Molekeln der Reaktanden sehr nahe gekommen sind, und sind deshalb weitgehend unabhängig von der dielektrischen Wirkung des Lösungsmittels. Die Assoziationsenergien, welche diese Kräfte verursachen, seien mit A_{el} und E_n bezeichnet:

$$\left. \begin{array}{l} \text{elektrostatisch} \quad : \quad A_{el} = \frac{1}{\epsilon_e} \cdot \text{konst.} \\ \text{nichtelektrostatisch: } E_n: \text{unabhängig von } \epsilon \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{positiv bei Attraktion} \\ \text{negativ bei Repulsion} \end{array} \quad (3)$$

Mit ϵ_e ist eine effektive Dielektrizitätskonstante bezeichnet, welche wegen der Elektrostriktion und andern Ursachen kleiner ist als die normale Makrodielektrizitätskonstante ϵ_0 von 78,5 (25°) und sich dieser für grosse Abstände der Reaktanden asymptotisch nähert. Nach dem *Coulomb*'schen Gesetz ist die elektrostatische Arbeit umgekehrt proportional zu ϵ_e , und da die Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur kleiner wird (negatives $\delta\epsilon_e/\delta T$), wächst A_{el} mit T :

$$\frac{\delta A_{el}}{\delta T} = - \frac{A_{el}}{\epsilon_e} \cdot \frac{\delta \epsilon_e}{\delta T} \quad (4)$$

Der Temperaturkoeffizient der Makrokonstante ist numerisch überraschend gross ($\frac{\delta \epsilon_0}{\delta T} = -0,361$ bei 25°), und es ist zu erwarten, dass $\delta\epsilon_e/\delta T$ kleiner, aber ebenfalls stets negativ sein wird:

$$\epsilon_e \leq \epsilon_0 = 78,5 \quad \left(- \frac{\delta \epsilon_e}{\delta T} \right) \leq \left(- \frac{\delta \epsilon_0}{\delta T} \right) = 0,36 \quad (5)$$

Das führt zu folgenden Gleichungen für die thermodynamischen Funktionen der Assoziationsreaktion [14]:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = -T \cdot (\Delta S_t + \Delta S_c + \Delta S_r + R \ln W) - A_{el} - E_n \\ \Delta S = \Delta S_t + \Delta S_c + \Delta S_r + R \ln W - A_{el} \cdot \frac{1}{\epsilon_e} \cdot \frac{\delta \epsilon_e}{\delta T} \\ \Delta H = -A_{el} \cdot \left(1 + \frac{T}{\epsilon_e} \cdot \frac{\delta \epsilon_e}{\delta T} \right) - E_n \end{array} \right\} \quad (6)$$

ΔS_t ist die während der Assoziation eintretende Änderung der Summe der freien Translationsentropien und hängt mit der Änderung der Zahl der frei beweglichen Teilchen im Verlauf der Reaktion zusammen. Die aus der Koordinationssphäre austretenden oder in dieselbe eintretenden Wassermolekeln sind dabei wie andere Liganden zu berücksichtigen. Aber der durch Schwächung oder Verstärkung elektrischer Felder (Kompensation oder Erhöhung von Ionenladungen) bewirkten Änderung des Ordnungszustandes (Beweglichkeit) entfernterer Wassermolekeln wird in den Gleichungen (6) durch die Glieder mit ϵ_e Rechnung getragen (auch der Ausdruck für ΔG enthält die Grösse ϵ_e , weil A_{el} von dieser abhängt). ΔS_c und ΔS_r berücksichtigen die durch Assoziation bewirkte Behinderung der internen Beweglichkeit und Rotation mehratomiger Liganden, insbesondere von Chelatliganden (Konformations- und Rotationsentropie). Die lediglich kleinen Glieder mit der Wahrscheinlichkeit W tragen dem Umstand Rechnung, dass es eventuell mehrere energetisch gleichwertige Assoziationsmöglichkeiten gibt; so kann sich z.B. H^+ bei der Protonierung von I und II an irgendeine der gleichwertigen Aminogruppen anlagern, was zu einer Erhöhung des pK -Wertes der Base führt, aber ΔH unbeeinflusst lässt.

Von den zahlreichen Entropie- und Energie-Parametern der Gleichungen (6) lässt sich einzig das unbedeutende Glied mit W oft vorhersagen. Man erkennt aber, dass bei der Bildung von Chelatkomplexen ΔS_t positiv sein muss, weil mehr Teilchen entstehen als verschwinden, und ΔS_c sowie ΔS_r negativ sein werden. Besonderes Interesse bringen wir den Energien A_{el} und E_n entgegen. Es ist üblich, in ΔH ein Mass für E_n zu sehen, aber (6) lässt erkennen, dass in der Reaktionsenthalpie zwar die schwer zu bewertenden Entropieparameter nicht vorkommen, aber trotzdem ist ΔH nur dann ein direktes Mass für Bindungsenergien, sterische Behinderung und Kristallfeldstabilisierung, wenn die elektrostatische Arbeit A_{el} null ist. Das dürfte bei der Koordination ungeladener Liganden an ein Metall weitgehend der Fall sein, was Korrelationen von ΔH mit den aus den Spektren der Übergangsmetall-Komplexe zu erhaltenden Aufspaltung der d -Orbitale [15] rechtfertigt. Eine solche Betrachtung liefert für die «ptetraen»-Komplexe nichts wesentlich Neues. Es soll nun aber gezeigt werden, dass die Gleichungen (6), trotz ihrer Kompliziertheit, ein Verständnis der experimentellen Befunde der Tabelle 2 erlauben.

2. Die Protonierung der Hexamine. – Der freiwillige Protonübertritt vom wässrigen H_3O^+ auf die Aminmolekel wird natürlich vor allem durch Kovalenz bedingt, d.h. ein grosses, positives E_n in (6). Ganz allgemein sind tertiäre Amine etwas weniger basisch als primäre und bei den Hexaminen I und II werden die N_t noch dadurch gegenüber den N_p benachteiligt, dass sie einem stärkeren acidifizierenden Einfluss von drei weiteren Aminstickstoffatomen in β - bzw. γ -Stellung unterliegen [16]. Das erste Proton wird sich deshalb an eine endständige NH_2 -Gruppe anlagern und das wird auch bei den nächsten drei H^+ so sein, weil diese von den schon auf der Molekel sitzenden, abstossenden Ammonium-Ladungen einen möglichst grossen Abstand zu wahren suchen.

Für pK_1 erwarten wir einen ähnlichen Wert wie bei Äthylendiamin, also etwa 10, vergrössert um $\log W = \log \frac{4}{2} = 0,3$, weil sich das erste H^+ an jede der 4 gleichwertigen, primären Aminogruppen anlagern kann. Wie immer sind pK_2 , pK_3 und pK_4 kleiner als pK_1 , aber nach Tabelle 2 ist die Anlagerung des zweiten, dritten und vierten

Protons exothermer als diejenige des ersten. Analoges hat man bei anderen Polyaminen beobachtet [17]. Dieses unerwartete Phänomen ist manchmal darauf zurückzuführen, dass beim zweiten Protonierungsschritt das erste Proton seinen Platz wechselt, z.B. von einem tertiären auf einen primären Stickstoff, was einen exothermen ΔH -Beitrag liefert [18]. Bei der Salzbildung von «penten» und «ptetraen» kann man aber die grössere Exothermie des zweiten und dritten Protonierungsschrittes nicht derart erklären, da schon das erste H^+ sicher wie die drei nächsten von einer endständigen, primären Aminogruppe gebunden wird. Hingegen liefert nun aber Gleichung (6) eine einleuchtende Deutung.

Wir dürfen annehmen, dass die sogenannte «Mikrobasizität» der primären Aminstickstoffatome durch Protonierungen an weit entfernter Stelle der Molekel nicht beeinflusst wird: $(E_n)_1 = (E_n)_2 = (E_n)_3 = (E_n)_4$. Auch die Entropieglieder ΔS_t , ΔS_e , ΔS_r sind bei jedem Protonierungsschritt wieder etwa gleich. Hingegen haben das zweite, dritte und vierte H^+ gegen das elektrostatische Feld der schon auf der Molekel sitzenden Protonen anzulaufen, womit A_{ei} mit jedem Schritt negativer wird: $(A_{ei})_1 > (A_{ei})_2 > (A_{ei})_3 > (A_{ei})_4$, was ΔG für jeden folgenden Schritt weniger negativ werden lässt: $pK_1 > pK_2 > pK_3 > pK_4$. Im Gegensatz zu ΔG wird ΔH immer negativer, weil das negative A_{ei} (Abstossung) anwächst und $\delta \ln \epsilon_e / \delta \ln T$ negativ und numerisch grösser ist als 1. Das ist die Konsequenz der Akkumulierung einer immer grösser werdenden positiven Ladung auf dem Polyammonium-Ion, wodurch die Felder, denen das Lösungsmittel ausgesetzt ist, verstärkt werden, was eine zunehmende Ordnung der benachbarten Lösungsmittelmolekeln bewirkt, einem Entropieverlust entsprechend, der Wärme erzeugt. Es ist wohlbekannt, dass die Assoziation von Ladungen umgekehrten Vorzeichens oft endotherme Prozesse sind [19]. Entsprechend muss die Assoziation von Ionenladungen gleichen Vorzeichens exotherm sein. Die Daten der Tabelle 2 und die Protonierung anderer Polyamine [17] sind eindrückliche Beispiele für diese Erscheinung.

Tabelle 2 zeigt, dass die Anlagerung des dritten Protons besonders exotherm ist und dass $-\Delta H$ für das vierte H^+ wieder etwas kleiner ist, um für den fünften Protonierungsschritt gewaltig abzusinken. Das ist die Auswirkung der Elektrostriktion. Mit zunehmender Ladung des Polyammonium-Ions werden die umgebenden H_2O immer mehr ausgerichtet und weniger beweglich, was eine Verkleinerung von ϵ_e und $-\delta \epsilon_e / \delta T$ hervorruft. Wie an Hand eines grösseren Tatsachenmaterials gezeigt worden ist [14], nimmt mit zunehmender Elektrostriktion auch der numerische Wert der negativen Grösse $\delta \ln \epsilon_e / \delta \ln T$ ab und sinkt unter 1, was den Klammerausdruck in der Gleichung für ΔH positiv macht, so dass bei negativem A_{ei} (Abstossung der Protonenladungen) auch ΔH positiv wird. Die Reaktion gleicht mit zunehmender Elektrostriktion immer mehr einem im Vakuum ablaufenden Prozess, bei dem die dielektrische Wirkung fehlt ($\epsilon_e = 1$) und nicht von der Temperatur abhängt ($\delta \epsilon_e / \delta T = 0$), so dass nicht nur E_n , sondern auch A_{ei} mit vollem Gewicht sowohl in den Ausdruck für ΔG als auch jenen für ΔH eingehen. In den vierfach positiven Ionen H_4 penten $^{4+}$ bzw. H_4 ptetraen $^{4+}$ sind die zwischen den endständigen Ammoniumladungen $-\text{CH}_2-\text{NH}_3$ sich befindenden Wassermolekeln offenbar völlig ausgerichtet, es ist dielektrische Sättigung eingetreten, und das fünfte Proton muss in das Zentrum einer weitgehend starren positiv geladenen Enklave eintreten, um sich an eines der beiden tertiären Stickstoffatome anlagern zu können. Weil die dielektrische Wirkung nur noch klein

ist (kleines ϵ_e), wird das negative A_{el} gross und der Einfluss der Temperatur ist ebenfalls gering (kleines, negatives $\delta \ln \epsilon_e / \delta \ln T$), so dass sowohl $-\Delta G$ als auch $-\Delta H$ im Vergleich zum vierten Protonierungsschritt sehr klein werden.

Eine quantitative Vorhersage der Differenzen von ΔG bzw. ΔH der einzelnen Protonierungsschritte darf man natürlich nicht erwarten. Bei der Differenzbildung werden sich die Entropieglieder nicht genau aufheben, so dass die Gleichungen (7) nur angenähert gelten:

$$\begin{aligned} \Delta G_{n+1} - \Delta G_n &= T \cdot R \cdot \ln \frac{W_{n+1}}{W_n} - \Delta A_{el}, \\ \Delta H_{n+1} - \Delta H_n &= -\Delta A_{el} \cdot \left(1 + \frac{T}{\epsilon_e} \cdot \frac{\delta \epsilon_e}{\delta T} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Das in Tabelle 3 aufgeführte statistische Glied ist unter der Voraussetzung berechnet worden, dass vier gleichwertige Anlagerungsstellen für die ersten Protonen vorhanden sind. $\Delta A_{el} = (A_{el})_{n+1} - (A_{el})_n$ ist negativ, nämlich die elektrische Arbeit, die jeweils für den Herantransport des $(n+1)$ -ten Protons im Felde des n -ten Protons aufzuwenden ist. Man kann für die Berechnung die Gleichung (8) verwenden, worin

$$\Delta A_{el} = N \cdot \frac{e^2}{a \cdot \epsilon_e}, \quad (8)$$

neben der Elektronenladung e und der *Loschmidt'schen* Zahl N der Abstand a vorkommt, bis zu welchem man die Protonenladungen einander zu nähern hat. An Modellen findet man etwa 14 Å für diese Entfernung, wenn die N-Atome durch eine Kette von 8 oder 9 Gliedern miteinander verknüpft sind, und etwa 9 Å bei nur 5 Kettengliedern. Um der zunehmenden Elektrostriktion Rechnung zu tragen, wurden für ϵ_e die Werte 70, 60 und 50 eingesetzt. Wie Tabelle 3 zeigt, ergeben sich damit für die Differenzen der freien Enthalpien in der Tat Werte, die mit den experimentellen Daten (Tabelle 2) befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 3. Berechnung der pK-Differenzen mit Gleichung (8) und (7)

Protonierungsschritt	W_{n+1}/W_n	a (Å)	ϵ_e	ΔA_{el} (kcal/Mol)	$\Delta G_{n+1} - \Delta G_n$
$n = 1$	8/3	14	70	-0,34	+0,9 kcal/Mol
$n = 2$	9/4	9	60	-0,61	+1,1 kcal/Mol
$n = 3$	8/3	14	50	-0,47	+1,1 kcal/Mol

Hingegen lassen sich die Differenzen der ΔH_n nicht befriedigend vorhersagen. Wenn man in die zweite der Gleichungen (7) die exp. ΔH sowie die Werte von ΔA_{el} und ϵ_e aus Tabelle 3 einsetzt, so erhält man für $\delta \epsilon_e / \delta T$ Zahlen zwischen -0,05 und -0,75. Werte, die numerisch grösser sind als 0,37 ($= -\delta \epsilon_0 / \delta T$), scheinen kaum vernünftig. Es stellt sich heraus, dass insbesondere der dritte Protonierungsschritt zu exotherm ist, denn $\Delta H_3 - \Delta H_2$ sollte etwa -0,5 kcal/Mol sein, während -1,1 (tetraen) und sogar -1,7 (pentaen) gemessen worden sind. Die Ungenauigkeit der Messwerte von $\pm 0,2$ für diese Differenzen ist nicht so gross, dass sie an der Relevanz des Resultats der gegenüber der Erwartung zu negativen Werte von ΔH_3 zweifeln lassen. Es könnte sein, dass dieses negative ΔH_3 durch eine besonders starre Struktur des sich zwischen den positiven Ammoniumgruppen der Ionen H_3 pentaen³⁺ und H_3 tetraen³⁺ befindenden Lösungsmittels bedingt wird, dessen H₂O-Molekeln über Wasserstoffbrücken sowohl untereinander als auch mit den Stickstoffatomen der Base verknüpft sein könnten.

Die Ausbildung einer solchen besonders starren Ordnung müsste ΔS senken und ΔH_3 negativer werden lassen.

Schwieriger ist es, ΔG und ΔH für den fünften Protonierungsschritt vorherzusagen. Mit Hilfe der Regeln über Substitutionseinflüsse [16] kann man aber berechnen, dass für die Protonierung des tertiären Stickstoffs in der Reaktion ($L + H^+ \rightleftharpoons HL^+$) ΔG etwa -11 (penten) bzw. $-11,5$ kcal/Mol (ptetraen) und ΔH für beide Hexamine etwa -10 kcal/Mol sein muss. Mit diesem Prozess kann man nun die Reaktion ($H_4L^{4+} + H^+ \rightleftharpoons H_5L^{5+}$) vergleichen und annehmen, dass der Unterschied wiederum ausschliesslich elektrostatisch bedingt und bei der Differenzbildung für ΔG die Entropieglieder in Gleichung (6) wegfallen. So erhält man die aufzubringende Arbeit A_{el} , um das Proton zwischen die vier Ammoniumladungen zu bringen, mit der zu (8) analogen Gleichung ϵ_e , und mit Hilfe des ΔH -Unterschiedes den Temperaturkoeffizienten der scheinbaren Dielektrizitätskonstante. Für beide Hexamine findet man $\epsilon_e \sim 20$ und $\delta\epsilon_e/\delta T \sim -0,03$, Werte, die durchaus vernünftig sind und die starke Elektrostriktion illustrieren, die das Lösungsmittel in der Umgebung der Ionenladungen des vierfach protonierten Hexamins H_4L^{4+} erleidet.

3. Die Bildung der Metallkomplexe. – Bei der Koordination eines multidentaten Liganden sollte die Reaktionsentropie positiv und verhältnismässig gross sein, weil während der 1:1-Assoziation zahlreiche Wassermolekeln aus der Koordinations-sphäre austreten, so dass ΔS_t in den Gleichungen (6) positiv und dominant wird. Diese Erwartung wird bei den Komplexen der Hexamine I und II im allgemeinen erfüllt. In den etwas kleinen Werten für ΔS bei der Bildung der Mn^{II} - und den besonders grossen ΔS bei den Zn-Komplexen spiegeln sich die Hydratationsentropien von $Mn^{2+}(g)$ und $Zn^{2+}(g)$ wieder, welche bei Mangan durchschnittlich weniger negativ und bei Zink durchschnittlich negativer ist als bei den dazwischenliegenden Kationen $3d^6$ bis $3d^9$.

Die zu besprechenden thermodynamischen Daten lassen aber erkennen, dass von den untersuchten Metall-Kationen sich nur Ni^{II} und wahrscheinlich auch Co^{II} «normal» verhalten, indem alle 6 Donoratome der Hexamine unter Ersatz sämtlicher Wassermolekeln der Hexaquo-Ionen koordinieren. In den Cu^{II} - und Zn^{II} -Komplexen fungieren beide Hexamine nur quinquedentat. Mn^{II} verhält sich insofern anomal, als «penten» offensichtlich nicht alles Wasser aus der ersten Koordinations-sphäre zu verdrängen vermag.

3.1. Die «normalen» Komplexe. Wenn sich sowohl das Hexamin I als auch II sexadentat anlagern und die Koordinationszahl des Metall-Ions erhalten bleibt, so muss ΔS bei der Bildung von $M(\text{penten})^{2+}$ etwas grösser sein als bei der Bildung von $M(\text{ptetraen})^{2+}$, weil das Hexamin II mehr Konformationsmöglichkeiten besitzt als I, so dass das negative ΔS_c numerisch grösser wird. Wie die mit Ni und Co erhaltenen Daten zeigen, beträgt dieser Unterschied nur etwa 2 Entropieeinheiten.

Die grössere Stabilität der «penten»-Komplexe wird aber nicht nur durch eine positivere Reaktionsentropie hervorgerufen, sondern noch durch ein negativeres ΔH verstärkt. Die elektrostatische Arbeit A_{el} in (6) ist bei der Assoziation eines ungeladenen Liganden sicher klein, und so dürfte das erste Glied im Ausdruck für ΔH bei beiden Hexaminen klein und praktisch identisch sein. Die geringere Exothermie der Bildung der «ptetraen»-Komplexe zeigt also ein kleineres E_n an, was nur grössere sterische Behinderung im Ringsystem des Komplexes bedeuten kann. Andererseits

lässt sich aber einer der Chelatringe bei Ni(penten)²⁺ leichter öffnen als bei Ni(ptetraen)²⁺ (s. Abschnitt 3.3), was eine kleinere Ringspannung beim Komplex von II anzeigt. Diese Ringöffnung betrifft einen der Chelat-Fünfringe der Gürtel Ebene des Komplexes (Reaktion 1), wo die Spannungen bei Ni(ptetraen)²⁺ geringer sind als bei Ni(penten)²⁺. Aber der Einfluss dieser sterischen Verhältnisse wird überkompensiert durch eine grössere Spannung im Chelat-Sechsring gegenüber dem entsprechenden Fünfring mit den beiden tertiären Stickstoffatomen.

Wie Tabelle 1 zeigt, haben Chelat-Sechsringe allgemein grössere Ringspannungen als Chelat-Fünfringe. Im Chelat-Sechsring der «normalen» «ptetraen»-Komplexe muss die Spannung aber besonders gross sein, da dieser nicht die günstige Sessel-Konformation annehmen kann, wenn der Ligand sexadentat fungieren soll. Von den zwei von jedem koordinierten N ausgehenden und nicht den Zusammenhalt des Ringes bewerkstelligenden Bindungen, liegt beim Chelat-Sechsring-Sessel eine äquatorial und die andere axial, und diese axiale Bindung weist bei beiden N-Atomen in dieselbe Richtung. Bei den Komplexen M(ptetraen)²⁺ liegen die beiden äquatorialen Bindungen in der Gürtel Ebene und gehören den Chelat-Fünfringen dieser Ebene an. Da die beiden ungefähr senkrecht zur Gürtel Ebene stehenden axialen Bindungen nun aber in dieselbe Richtung weisen, kann sich nur einer der Chelat-Fünfringe in der zur Gürtel Ebene etwa senkrechten Ebene schliessen. Nur dann kann «ptetraen» sexadentat fungieren, wenn der Chelat-Sechsring nicht die Sessel-, sondern die «Twist»-Konformation annimmt, womit man eine höhere *Pitzer*-Spannung in Kauf zu nehmen hat. Der Chelat-Sechsring der «ptetraen»-Komplexe mit sexadentatem Ligand muss also besonders stark gespannt sein, und das macht den experimentellen Befund verständlich, dass die Bildung von Ni(penten)²⁺ (bzw. Co(penten)²⁺) etwas exothermer ist als diejenige von Ni(ptetraen)²⁺ (bzw. Co(ptetraen)²⁺), obschon der erstere dieser Komplexe gespanntere Chelat-Fünfringe enthält als der letztere.

3.2. *Die Komplexe mit quinquedentatem Ligand.* Dass in den Komplexen CuL²⁺ und ZnL²⁺ sowohl «penten» als auch «ptetraen» mit je nur 5 Stickstoffatomen koordiniert sind, geht erstens daraus hervor, dass die Koordination von HL⁺ fast genau so exotherm ist wie diejenige von L. Zu demselben Resultat führt für die «penten»-Komplexe zweitens eine Betrachtung der Zunahme, welche die Stabilitätskonstanten jeweils durch die Einführung einer neuen basischen Aminogruppe in den Chelatbildner erfahren, wenn man chelierende Tetramine, Pentamine und Hexamine miteinander vergleicht:

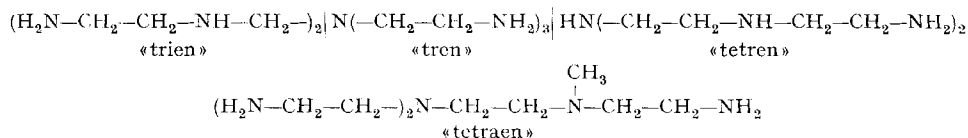


Tabelle 4. *Logarithmen der Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe gültig für 20°C und $\mu = 0,1$*

Ligand	Mn ^{II}	Co ^{II}	Ni ^{II}	Cu ^{II}	Zn ^{II}	Lit.
«trien»	4,9	11,0	14,0	20,4	12,1	[20]
«tren»	5,8	12,8	14,8	18,8	14,6	[21]
«tetren»	6,6	13,3	17,4	22,8	15,1	[22]
«tetraen»	7,5	14,7	16,2	23,2	16,3	[23]
«penten»	9,4	15,8	19,3	22,8	16,2	[1]

Tabelle 4 zeigt, dass der Ersatz der Methylgruppe des Pentamins «tetraen» durch eine β -Aminoäthyl-Gruppe keine Erhöhung der Stabilität des Kupfer- und Zinkkomplexes mehr bewirkt. Das sechste eingeführte Ligandatome wird also bei der Adduktbildung gar nicht mehr koordiniert und «penten» fungiert lediglich quinque-dentat bei Cu^{II} und Zn^{II} .

Mit dieser Erkenntnis lassen sich die thermodynamischen Daten der Tabelle 2 interpretieren. In bezug auf die Entropie ist es schwierig, Voraussagen zu machen, weil sich die Koordinationsgeometrie ändert. ΔS erreicht bei der Bildung von $\text{Cu}(\text{penten})$ und $\text{Cu}(\text{ptetraen})$ etwa denselben Betrag wie bei der Bildung der entsprechenden Nickelkomplexe, so dass anzunehmen ist, dass alle 6 H_2O aus der Koordinationssphäre des Hexaaquo-Ions herausgeworfen werden, obschon sich nur 5 N an das Metallkation anlagern, zu einer vielleicht trigonalen Bipyramide.

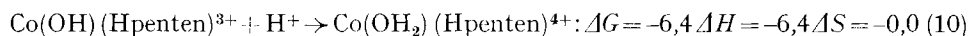
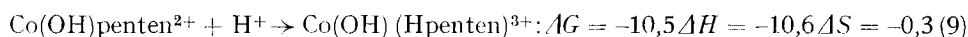
Besser verständlich ist die Bildungsenthalpie der beiden «ptetraen»- im Vergleich zu den «penten»-Komplexen. Da sich nur vier Chelatringe schliessen, kommt es auch bei den «penten»-Komplexen zu keiner wesentlichen Spannung der Chelat-Fünfringe, wie sie für die Gürtelenebene von $\text{Ni}(\text{penten})^{2+}$ typisch ist, und die beim Ersatz von «penten» durch «ptetraen» eingeführte Spannung des Chelat-Sechsrings wird nicht teilweise durch Verringerung der Spannung der Fünfringe kompensiert, so dass der Unterschied in ΔH verhältnismässig gross ist (1,8 und 2,5 kcal/Mol für Cu und Zn gegenüber nur 0,4 bei Ni).

3.3. Die Hydrogenkomplexe. Bei der Bildung der Hydrogenkomplexe MHL^{3+} aus dem Aquo-Ion M^{2+} und dem protonierten Liganden HL^+ handelt es sich um die Assoziation zweier Kationen. Die Vergrösserung der Ladung des Metallkomplexes von $2+$ auf $3+$ führt zu einer erhöhten Ordnung der Lösungsmittelmolekeln der Umgebung, so dass ΔS wesentlich weniger positiv ist als bei der Bildung von ML^{2+} , auch wenn die Anzahl der aus der Koordinationssphäre verdrängten H_2O bei der Bildung von MHL^{3+} gleich gross ist wie bei der Bildung von ML^{2+} . Bei Cu^{II} und Zn^{II} koordinieren sowohl mit L als auch mit HL^+ nur 5 Stickstoffatome des Liganden, was in der Ähnlichkeit der ΔH -Werte zum Ausdruck kommt. Es ist aber bemerkenswert, dass die Anlagerung von HL^+ etwas exothermer ist als diejenige von L, und das ist eine Folge der durch die Annäherung von Ionenladungen gleichen Vorzeichens bewirkten Verstärkung der elektrischen Felder. So wie der zweite Protonierungsschritt $\text{H}^+ + \text{HL}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{L}^{2+}$ exothermer ist als der erste $\text{H}^+ + \text{L} \rightarrow \text{HL}^+$, so ist auch die Reaktion $\text{M}^{2+} + \text{HL}^+ \rightarrow \text{MHL}^{3+}$ exothermer als $\text{M}^{2+} + \text{L} \rightarrow \text{ML}^{2+}$. Dem wird wieder durch den Ausdruck für ΔH der Gleichungen (6) Rechnung getragen: E_n ist bei beiden Reaktionen gleich gross (es bilden sich in beiden Fällen 5 M-N-Bindungen) und hebt sich bei der Differenzbildung weg. Die elektrische Arbeit A_{el} ist aber bei der Anlagerung von HL^+ negativer als bei der Koordination von L (Repulsion der positiven Ladungen), während $\delta \ln \epsilon_e / \delta \ln T$ negativ und grösser als 1 ist (verhältnismässig geringe Elektrostriktion). Damit wird die Differenz der beiden ΔH negativ, also der Prozess ($\text{ML}^{2+} + \text{HL}^+ \rightarrow \text{MHL}^{3+} + \text{L}$) schwach exotherm.

Bei der Adduktbildung von Ni^{2+} mit HL^+ koordinieren nur 5 Stickstoffatome gegenüber deren 6 bei der Assoziation von L, so dass ΔH im zweiten Fall wesentlich exothermer ist, und zwar ist der Unterschied bei «ptetraen» grösser (3,8 kcal) als bei der Bildung der «penten»-Komplexe (1,3 kcal), da die Chelatringe der Gürtelenebene bei $\text{Ni}(\text{penten})^{2+}$ stärker gespannt sind als bei $\text{Ni}(\text{ptetraen})^{2+}$.

Man kann die Hydrogenkomplexe auch durch Protonierung der Komplexe ML^{2+} erzeugen. Im Falle von Cu^{II} und Zn^{II} ist eine nicht an das Metall koordinierte Aminogruppe vorhanden, so dass die Enthalpieänderung bei dieser Reaktion fast identisch ist mit dem ΔH des ersten Protonierungsschrittes des freien Hexamins. Auch die Erwartung, dass wegen der Annäherung von Ionenladungen gleichen Vorzeichens die Reaktion ($H^+ + ML^{2+} \rightarrow MHL^{3+}$) etwas exothermer sein sollte als für ($H^+ + L \rightarrow HL^+$), wird durch die experimentellen Daten bestätigt. Die Entropieänderung bei der Protonierung von CuL^{2+} und ZnL^{2+} entspricht aber eher dem dritten Protonierungsschritt, und in der Tat sind die Prozesse ($H^+ + ML^{2+} \rightarrow MHL^{3+}$) und ($H^+ + H_2L^{2+} \rightarrow H_3L^{3+}$) ladungsmässig ähnlich.

Eine freie abstehende Aminogruppe ist auch beim inerten Hydroxokomplex $[(Co(OH)penten)]^{2+}$ vorhanden, der aus $Co(penten)^{3+}$ und Alkalihydroxid entsteht und in Form wohldefinierter Salze isoliert wurde [2]. Bei Zugabe von Säure wird zuerst die freie Aminogruppe dieses Komplexes protoniert und die thermodynamischen Daten dieser Reaktion (9) lassen die Ähnlichkeit mit der Protonierung von $Cu(penten)^{2+}$ und $Zn(penten)^{2+}$ erkennen. Bei der Anlagerung des zweiten Protons (10) wird der Hydroxokomplex in den Aquokomplex übergeführt, d.h. es handelt sich um einen Prozess ganz andern Typs. Die Daten gelten für $25^\circ C$ und $\mu = 0,1$:



Bei der Protonierung von NiL^{2+} wird ein Chelatring geöffnet, was sich deutlich in der geringeren Exothermie der Reaktion gegenüber der entsprechenden Protonierung von CuL^{2+} und ZnL^{2+} zeigt. Auch wird deutlich, dass man mehr Energie (etwa 4 kcal) braucht, um einen Chelat-Fünfring von $Ni(ptetraen)^{2+}$ zu öffnen, als beim entsprechenden $Ni(penten)^{2+}$ (etwa 1,5 kcal), was die Spannungen innerhalb der Gürtelenebene der «penten»-Komplexe mit sexadentatem Hexamin schön illustriert.

Aufschlussreich sind auch die thermodynamischen Daten für die Überführung des Protons vom Hydrogenkomplex MHL^{3+} auf die freie Hexaminbase L, also die Zahlen der Tabelle 5. Bei den Cu^{II} - und Zn^{II} -Komplexen geht das Proton von einer frei abstehenden Aminogruppe auf eine praktisch identische andere primäre Aminogruppe über, so dass ΔH sehr klein ist, und zwar ist der Prozess schwach endotherm, weil Ladungen gleichen Vorzeichens voneinander entfernt werden (Erniedrigung der Intensität der elektrischen Felder, welches eine Erniedrigung des Ordnungszustandes der Lösungsmittelmolekeln bewirkt). Bei den Nickelkomplexen schliesst sich aber bei der Protonüberführung der fünfte Chelatring, so dass der Prozess exotherm wird, und

Tabelle 5. *Thermodynamische Daten für die Überführung des Protons vom Hydrogenkomplex MHL^{3+} auf die freie Hexaminbase L*

Reaktion	$\log K$	ΔG	ΔH	ΔS
$Ni(Hpenten)^{3+} + penten \rightarrow Ni(penten)^{2+} + Hpenten^+$	3,49	-4,72	-1,3	11,5
$Cu(Hpenten)^{3+} + penten \rightarrow Cu(penten)^{2+} + Hpenten^+$	1,97	-2,68	+0,3	8,0
$Zn(Hpenten)^{3+} + penten \rightarrow Zn(penten)^{2+} + Hpenten^+$	2,08	-2,83	+0,15	9,0
$Ni(Hptetraen)^{3+} + ptetraen \rightarrow Ni(ptetraen)^{2+} + Hptetraen^+$	4,53	-6,16	-3,80	7,9
$Cu(Hptetraen)^{3+} + ptetraen \rightarrow Cu(ptetraen)^{2+} + Hptetraen^+$	2,06	-2,80	+0,37	8,1
$Zn(Hptetraen)^{3+} + ptetraen \rightarrow Zn(ptetraen)^{2+} + Hptetraen^+$	2,62	-3,56	+0,26	11,1

zwar beim «tetraen»-Komplex (wenig Spannung in der Gürtel Ebene) in stärkerem Ausmass als beim «penten»-Komplex (mehr Spannung in der Gürtel Ebene).

Die Entropieänderung ist stets stark positiv, und zwar bei allen Reaktionen etwa gleich gross. Das entspricht der Separierung von Ionenladungen gleichen Vorzeichens und die Tendenz der positiven Ladungen, sich voneinander zu entfernen, ist bei den Cu- und Zn-Komplexen die einzige treibende Kraft, welche das Gleichgewicht nach rechts zwingt.

3.4. *Die Mangan(II)-Komplexe.* Fig.1 lässt erkennen, dass $\text{Mn}(\text{ptetraen})^{2+}$ sich normal einfügt in die Serie der Übergangsmetall-Komplexe, während der «penten»-Komplex unerwartet stabil und seine Bildungsreaktion anomal exotherm ist, verbunden mit einem ungewöhnlich kleinen ΔS (Tabelle 2). Die Zahlen der Tabelle 4 weisen darauf hin, dass «penten» auch bei Mn^{II} sexadentat koordiniert, denn die Einführung der sechsten Aminogruppe in das Pentamin «tetraen» hat eine erhebliche Steigerung der Komplexstabilität zur Folge.

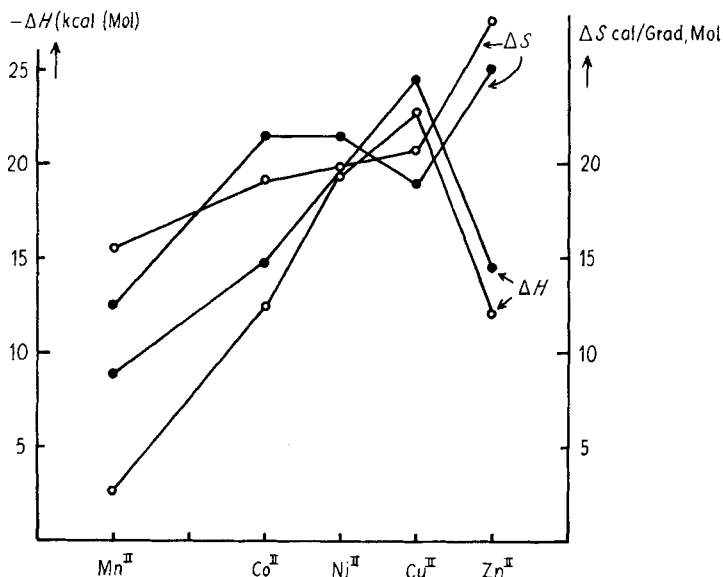


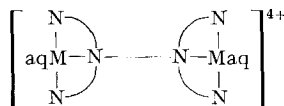
Fig.1. ΔH und ΔS für die Komplexbildung mit «penten» (volle Kreise) und «ptetraen» (leere Kreise)

Es kann kaum daran gezweifelt werden, dass die aufgezeigte Anomalie dadurch entsteht, dass «penten» sich wohl mit allen 6 Stickstoffatomen an das Metall-Ion anlagert, aber trotzdem nicht alles Wasser aus dessen Koordinationssphäre verdrängt. Das Metall muss im Aminokomplex die Koordinationszahl 7 haben, entsprechend der Formel $\text{Mn}(\text{OH}_2)_6\text{penten}^{2+}$. Das ist die Folge des grossen Radius dieses d^5 -Ions, für welches die Enklave, welche das Hexamin zur Verfügung stellt, zu klein ist. Die Finger der Hand, welche den Ball fassen soll, sind zu kurz, um diesen völlig zu umschliessen, und es bleibt noch Platz für eine Wassermolekel. Das ist auch beim EDTA-Komplex der Fall, bei welchem röntgenographisch die Koordinationszahl 7 sichergestellt worden ist [24], entsprechend $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6(\text{EDTA})]^{2-}$. Die Entfernung von Wassermolekeln aus der Koordinationssphäre ist natürlich ein endothermer Vorgang, und weil ein H_2O

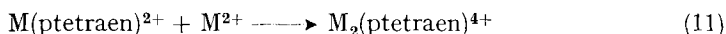
bei der Komplexbildung mit dem Hexamin I am Metall gebunden bleibt, ist die Bildung von $Mn(\text{penten})^{2+}$ anomal exotherm, und weil weniger Wassermolekeln frei werden, ist auch die positive Reaktionsentropie kleiner als sonst.

Die Molekel des Hexamins II kann das Kation besser umfassen als I, weil die tertiären N-Atome weiter voneinander entfernt sind. Im Komplex $Mn(\text{ptetraen})^{2+}$ dürfte das Metall die normale Koordinationszahl 6 haben. Wegen des ausgesprochenen *A*-Charakters von Mn^{II} werden aber N-Donoren nur schwach gebunden und die Komplexe mit Polyaminen verdanken ihre Entstehung vor allem dem erheblichen Chelateffekt.

3.5. *Bimetallische Komplexe.* Im Gegensatz zu «penten» vermag «ptetraen» auch bimettallische Komplexe $M_2(\text{ptetraen})^{4+}$ zu bilden. Es ist anzunehmen, dass in diesen jede der zwei terdentaten $-CH_2-N(-CH_2-CH_2-NH_2)_2$ -Gruppen des Hexamins je ein Metall-Kation bindet:



Bei der Bildung dieser Dinuclearen aus $M(\text{ptetraen})^{2+}$ und dem Metallquo-Ion:



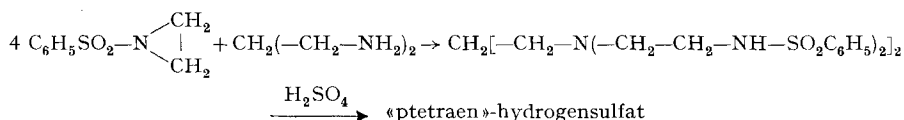
lösen sich drei (bei Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cd^{II}) oder zwei (bei Cu^{II} , Zn^{II}) Stickstoffatome des Mononuclearen vom Zentralatom und koordinieren an das zweite Metall-Ion. Man versteht leicht, warum dieser Vorgang bei den «ptetraen»- viel leichter vor sich geht als bei den «penten»-Komplexen, denn erstens ist das Aufbrechen des gespannten Chelat-Sechsrings energetisch günstiger als das Aufbrechen des mittleren Chelat-Fünfrings mit den beiden tertiären Stickstoffen N_t von $M(\text{penten})^{2+}$ und zweitens müssen sich die abstossenden positiven Ladungen der zwei metallischen Zentren weniger nahe kommen, wenn die N_t durch eine dreigliedrige Kette miteinander verbunden sind, als bei einer Äthylenverknüpfung. Wie Tabelle 6 zeigt, hat die Reaktion (11) nur eine Gleichgewichtskonstante zwischen 10^2 und 10^3 , und die Konstante dürfte bei den «penten»-Komplexen unter 1 liegen, so dass bei den Konzentrationsverhältnissen die bei den Gleichgewichtsstudien vorlagen (s. expt. Teil) die Konzentration der Dinuclearen $M_2(\text{penten})^{4+}$ so gering war, dass deren eventuelle Anwesenheit nicht bemerkt werden konnte. An den Zahlen der Tabelle 6 überrascht es etwas, dass Zn^{II} (die Daten für Cu^{II} fehlen) sich nicht durch einen besonders grossen Wert der Gleichgewichtskonstanten von (11) auszeichnet, da sich bei diesem Metall nur zwei M-N-Bindungen lösen, aber deren drei neu entstehen. Wie im Abschnitt 3.2. erläutert, ist aber der Chelat-Sechsring von $Zn(\text{ptetraen})^{2+}$ weniger gespannt als bei den Mononuclearen mit sexadentatem «ptetraen» und es ist möglich, dass sich der Mehraufwand an Energie, welche das Aufbrechen dieses Rings erfordert und die grössere zu gewinnende Koordinationsenergie ungefähr kompensieren. Man beachte, dass die Zahlen der Tabelle 6 für die Temperatur von $20^\circ C$ gelten (s. expt. Teil).

Tabelle 6. Gleichgewichtskonstanten der Bildung von Dinuclearen: $M(\text{ptetraen})^{2+} + M^{2+} \rightleftharpoons M_2(\text{ptetraen})^{4+}$ gültig für $20^\circ C$ und $\mu = 0,1$

	Mn^{II}	Co^{II}	Ni^{II}	Cu^{II}	Zn^{II}	Cd^{II}
$\log K_{II} =$	2,2	2,5	2,2	—	2,2	2,8

4. Experimenteller Teil

4.1. Herstellung des Hexamins «ptetraen» (II). – Reaktionsschema [25]:



4.1.1. *N-Benzolsulfonyl-äthylenimin*: Zu einer Lösung von 89 g (2,05 Mol) Äthylenimin in 1,112 M NaOH wurden bei ca. 0° unter sehr kräftigem Rühren 352 g (1,995 Mol) Benzolsulfochlorid getropft. Das Amid fällt dabei in groben Körnern aus. Nach 3 bis 4 Std. wurde der Niederschlag zerkleinert, in kaltem Wasser aufgeschlämmt und bei einer Temperatur, bei der sich eben noch kein Eis bildete, mehrere Stunden gerührt. Nun wurde abfiltriert und der Rückstand mit viel Wasser gewaschen, bei –5° einen Tag über Phosphorpentoxid belassen und dann gefriergetrocknet; Ausbeute 315 g, weisses Pulver vom Smp. 47,5–49,5°, das bis auf eine geringe leicht abfiltrierbare Trübung in Benzol löslich ist.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$ (183,23) Ber. C 52,40 H 4,95 N 17,50% Gef. C 52,38 H 5,10 N 17,69%

4.1.2. *N,N'-Tetrakis-(2-benzolsulfonamido-äthyl)-1,3-diaminopropan*: Zu einer Lösung von 7,48 g (0,101 Mol) 1,3-Diaminopropan (über Natrium destilliert) in 30 ml trockenem Benzol wurde die klare Lösung von 80 g (0,437 Mol) *N-Benzolsulfonyl-äthylenimin* in 130 ml Benzol bei 20° unter Rühren getropft. Das Gemisch wurde 3 Tage bei 25° und zwei weitere Tage bei 40° gerührt, wobei sich das Addukt als viskose Masse ausschied. Die nach Abdekantieren des Benzols verbleibende honigartige Masse liess sich nicht kristallisieren.

4.1.3. *N,N'-Tetrakis-(2-aminoäthyl)-1,3-diaminopropan (II)*: Das unter 4.1.2. erhaltene Addukt wurde in 110 g (1,1 Mol) konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde 2 Std. bei 110° gehalten, dann mit 25 ml Wasser versetzt, was eine Temperatursteigerung auf 130° bewirkte, noch 1 Std. auf 140° erhitzt und schliesslich auf etwa 1 kg Eis gegossen. Die entstehende etwas trübe Lösung wurde durch Celit filtriert, der Rückstand gut ausgewaschen und das klare Gesamtfiltrat durch eine grosse Säule mit etwa 2 l Dowex 1X8 (Kapazität etwa 2,8 Val) in OH-Form laufen gelassen. Die Säule wurde mit etwa 9 l Wasser eluiert, bis das Eluat neutral ablief. Im Rotationsverdampfer eingedampft ergaben die vereinigten Eluate ein Öl, das bei der Destillation bei 120–160°/0,1–0,2 Torr 13,5 g (54% d. Th.) Hexamin II lieferte. Das Hexamin wurde noch zweimal über Natrium im Kugelrohr destilliert und ging schliesslich bei 130–134°/0,006 Torr über.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_6$ (246,3) Ber. C 53,62 H 12,27 N 34,11% Gef. C 53,67 H 12,36 N 34,16%

4.2. **Kobalt(III) - Komplex** $[\text{Co}(\text{ptetraen})](\text{ClO}_4)_3$. – Zu einer Lösung von 530 mg (1,44 mMol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Wasser wurde unter Rühren eine Lösung von 352 mg (1,44 mMol) Hexamin II in 10 ml Wasser gegeben. Die entstandene Suspension eines schwach gefärbten Niederschlags wurde mit 1 g (4,25 mMol) PbO_2 und 0,3 ml 70-proz. HClO_4 versetzt, 2 Std. auf 95° erwärmt und dann abgekühlt. Nach Abfiltrieren der Pb-Oxide wurde das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Gelboranges, hygroskopisches Salz von sehr grosser Löslichkeit. Die wässrige Lösung zeigt zwischen pH 0 und pH 14 keinerlei Farbänderungen und der Komplex wird weder von starker Säure noch von Alkalihydroxid zerlegt. Für die Analyse wurde das Salz im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{CoN}_6\text{O}_{12}$ Ber. C 21,88 H 5,01 Co 9,76 N 13,92%
(603,34) Gef. „ 22,65 „ 5,32 „ 9,77 „ 13,78%

Das Elektronenspektrum der Verbindung ist weitgehend identisch mit demjenigen des Luteosalzes und des «pentaen»-Komplexes, die kurzwellige *d-d*-Bande ist aber überdeckt:

Bande in kK (log ε)	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$	Chargetransfer
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	21,1 (1,78)	29,5 (1,74)	–
$\text{Co}(\text{pentaen})^{3+}$	20,5 (2,35)	29,0 (2,23)	44,0 (4,25)
$\text{Co}(\text{ptetraen})^{3+}$	21,1 (2,13)	überdeckt	44,0 (4,25)

4.3. Protonierungsgleichgewichte. - 10^{-3} M Lösungen des Hexamins II, deren ionale Stärke mit KNO_3 auf 0,1M gebracht worden war, wurden mit 5 Mol-Äqu. HNO_3 versetzt und dann mit 0,1M KOH bei 20° titriert. Gleichung (12) diente zur Berechnung des Protonierungsgrades \bar{p} , wobei $[\text{L}]_t$, $[\text{HNO}_3]$, $[\text{KOH}]$ die Totkonzentrationen des «ptetraen», der zu Beginn zugefügten Mineralsäure und des als Masslösung zugegebenen Alkalihydroxides bedeuten.

$$\bar{p} = \frac{1}{[\text{L}]_t} \cdot ([\text{HNO}_3] - [\text{KOH}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]). \quad (12)$$

Die Funktion $\text{pH}(\bar{p})$ ist durch die Summe (14) gegeben, worin p alle ganzen Zahlen 0 bis 5 annehmen kann und die Gleichgewichtskonstanten χ_p folgende Bedeutung haben:

$$\log \chi_p \equiv \log \frac{[\text{H}_p\text{L}]}{[\text{H}]^p \cdot [\text{L}]} = \sum_{p=1}^p \log K_p, \quad (13)$$

$$\sum_{p=0}^5 (\bar{p} - p) \cdot \chi_p \cdot [\text{H}]^p = 0; \quad p = 0, 1 \dots 5. \quad (14)$$

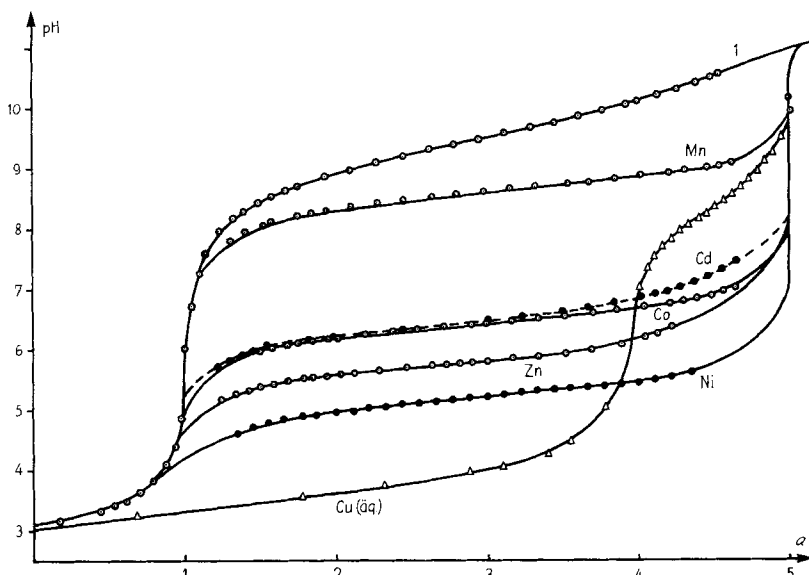


Fig. 2. Neutralisationskurven von «ptetraen» ($c = 10^{-3}$), aufgenommen ohne Zusatz (Kurve 1) und nach Addition eines 10-fachen Überschusses des Metalls ($[\text{M}] = 10^{-2}$) mit dem die Kurve bezeichnet ist. $a =$ Mole KOH pro Mol $\text{H}_5\text{ptetraen}^{5+}$. Für Cu^{11} ist die Äquivalentkurve gezeichnet ($[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 10^{-3}$)

Die Neutralisationskurve verläuft anfänglich wie diejenige einer starken Säure (s. Fig. 2). Nach Zugabe von einem Mol-Äqu. KOH zu $\text{H}_5\text{ptetraen}^{5+}$ erhält man einen kräftigen pH-Sprung und dann folgt ein langgezogenes Puffergebiet, innerhalb dessen $\text{H}_4\text{ptetraen}^{4+}$ in das freie Hexamin übergeht. Der Wert für $\text{p}K_5$ ist also gegenüber den andern $\text{p}K$'s klein und könnte nur sehr ungenau aus der Protonierungskurve erhalten werden. Die Kleinheit von $\text{p}K_5$ bedeutet auch, dass das sechste Glied von Gleichung (14) mit $p = 5$ vernachlässigbar klein wird, sobald wir $\bar{p} = 4$ unterschreiten. Dieses Glied wurde deshalb stets vernachlässigt und lediglich χ_1 bis χ_4 aus der Neutralisationskurve herausgeholt. Vorläufige Werte kann man aus der Kurve ablesen und die Ermittlung der endgültigen Daten dem Computer überlassen. Man kann mit einem Satz vorläufiger χ_p -Werte für jedes pH den Protonierungsgrad berechnen (\bar{p}_{ber}), womit auch die zugegebene Menge KOH erhalten wird (ml_{ber}). Der Computer erhielt die Aufgabe, durch Iterieren diejenigen Werte für χ_p zu finden, für welche die mittleren Standardabweichungen $(\text{ml}_{\text{exp}}) - (\text{ml}_{\text{ber}})$ und $(\bar{p}_{\text{exp}}) - (\bar{p}_{\text{ber}})$ ein

Minimum betragen (Programm *G. Anderegg*). Als Resultat wurde erhalten: $\log \chi_1 = 10,385$; $\log \chi_2 = 20,079$; $\log \chi_3 = 29,418$; $\log \chi_4 = 38,009$. Die pK -Werte betragen bei 20° und $\mu = 0,1$ (KNO_3):

$$\begin{aligned} pK_1 &= 10,38 \pm 0,05 & pK_2 &= 9,70 \pm 0,02 \\ pK_3 &= 9,34 \pm 0,02 & pK_4 &= 8,60 \pm 0,02 \end{aligned}$$

4.4. Metallkomplexbildung. – Die Aufklärung der Ionengleichgewichte geschah durch die Auswertung von Neutralisationskurven des protonierten Liganden, die in Gegenwart eines Überschusses an komplexbildendem Metall-Ion aufgenommen worden sind (Überschusskurven), in Kombination mit Kurven, die erhalten wurden mit Lösungen, welche äquivalente Mengen der Reaktionspartner enthielten (Äquivalentkurven). Das Prinzip dieser Methode ist bereits vor 20 Jahren beschrieben worden [26].

4.4.1. *Überschusskurven.* Lösungen des protonierten Hexamins $\text{H}_6\text{ptetraen}^{5+}$ der Totalkonzentration $[\text{L}]_t = 10^{-3}\text{M}$, welche einen 10-fachen Überschuss an Metall enthielten ($[\text{M}]_t = 10^{-2}$), wurden mit KOH pH-metrisch titriert. Mit Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} und Cd^{2+} entstehen Kurven, welche bis $a = 1$ Mol $\text{OH}/[\text{L}]_t$ genau so verlaufen, wie wenn das Schwermetall nicht anwesend ist. Der pH-Sprung bei $a = 1$ ist aber nun viel weniger ausgeprägt und das sich anschließende Puffergebiet ist äusserst flach und verläuft bei viel niedrigeren pH-Werten (Fig. 2). Mit Co^{II} und Ni^{II} stellten sich die Gleichgewichte sehr langsam ein und man benötigte für jeden Titrationspunkt etwa 30 Minuten, bis die pH-Werte abgelesen werden konnten.

Da nur etwa 10% des anwesenden Metallquo-Ions während der Titration in die Komplexe übergeht, darf die Konzentration $[\text{M}]$ als praktisch konstant betrachtet werden, so dass auch die Konzentrationsverhältnisse $[\text{M}_q\text{H}_p\text{L}]/[\text{H}_p\text{L}]$ konstant bleiben (vgl. 17). Deshalb kann man bei den Überschusskurven die Abhängigkeit des pH-Wertes vom Protonierungsgrad \bar{p} (zu berechnen mit 12) wieder mit einer zu (14) analogen Gleichung beschreiben:

$$\sum_{p=0}^5 (\bar{p} - p) \cdot \chi_p' \cdot [\text{H}]^p = 0; \quad p = 0, 1, 2, \dots, 5 \quad (15)$$

Die in (15) auftretenden, scheinbaren Bruttobasizitätskonstanten χ_p' sind aber kleiner als die χ_p -Werte der Gleichung (14). Deren Bedeutung geht aus (16) hervor:

$$\begin{aligned} \chi_p' &= \frac{[\text{H}_p\text{L}]'}{[\text{H}]^p \cdot [\text{L}]'} = \frac{[\text{H}_p\text{L}] + [\text{M}\text{H}_p\text{L}] + [\text{M}_2\text{H}_p\text{L}] + \dots}{[\text{H}]^p \cdot ([\text{L}] + [\text{ML}] + [\text{M}_2\text{L}] + \dots)} = \\ &= \chi_p \cdot \frac{1 + [\text{M}] \cdot \beta_{\text{MH}_p\text{L}} + [\text{M}]^2 \cdot \beta_{\text{M}_2\text{H}_p\text{L}} + \dots}{1 + [\text{M}] \cdot \beta_{\text{ML}} + [\text{M}]^2 \cdot \beta_{\text{M}_2\text{L}} + \dots} \end{aligned} \quad (16)$$

Der Ausdruck rechts enthält die Bruttokomplexbildungskonstanten der Hydrogenkomplexe:

$$\beta_{\text{M}_q\text{H}_p\text{L}} = \frac{[\text{M}_q\text{H}_p\text{L}]}{[\text{M}]^q \cdot [\text{H}_p\text{L}]} \quad (17)$$

Tabelle 7. *Scheinbare Bruttobasizitätskonstanten von «ptetraen» in Gegenwart eines Überschusses an komplexbildendem Metall*

$[\text{L}]_t = 10^{-3}$; $[\text{M}]_t = 10^{-2}$; $\mu = 0,1$ (KNO_3); 20°C

	Ohne Metall ($\log \chi_p$)	Mn^{II}	Co^{II}	Ni^{II}	Zn^{II}	Cd^{II}
$\log \chi_1' =$	10,39	–	~ 6	~ 5	~ 7	~ 7
$\log \chi_2' =$	20,08	~17	~12	~10	~ 6	~13
$\log \chi_3' =$	29,42	~25	~19	~16	~18	~20
$\log \chi_4' =$	38,01	34,25	25,77	20,89	23,80	26,27
$\log A = \log(1 + [\text{M}] \cdot \beta_{\text{ML}} +$ $[\text{M}]^2 \cdot \beta_{\text{M}_2\text{L}}) =$		3,76	12,24	17,12	14,21	11,74
$\log(1 + [\text{M}] \cdot \beta_{\text{MHL}}) =$		–	~ 8	~12	~11	~ 8
$\log(1 + [\text{M}] \cdot \beta_{\text{MH}_2\text{L}}) =$		~ 1	~ 5	~ 7	~ 0	– 5
$\log(1 + [\text{M}] \cdot \beta_{\text{MH}_3\text{L}}) =$		~ 0	~ 2	~ 3	~ 3	~ 2

Die Konstanten χ_b' sind aus den Daten der Überschusskurven in derselben Art und Weise mit Hilfe des Computers erhalten worden wie χ_b aus der einfachen Neutralisationskurve (Abschnitt 4.3). Die Resultate sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Von den χ_b' -Werten ist nur χ_4' mit der üblichen Genauigkeit zu erhalten. Das rührt davon her, dass die exp. Punkte der Überschusskurve wenig empfindlich auf χ_1' , χ_2' und χ_3' ansprechen. In den Gleichgewichtsgemischen ist nämlich im sauren Gebiet der vierfach protonierte Ligand H_4L^{4+} und bei höheren pH's der nicht protonierte Ligand (in Form von ML^{2+} und M_2L^{4+}) dominant, während die Konzentrationen $[HL]'$, $[H_2L]'$, $[H_3L]'$ (deren Bedeutung aus (16) hervorgeht) relativ klein

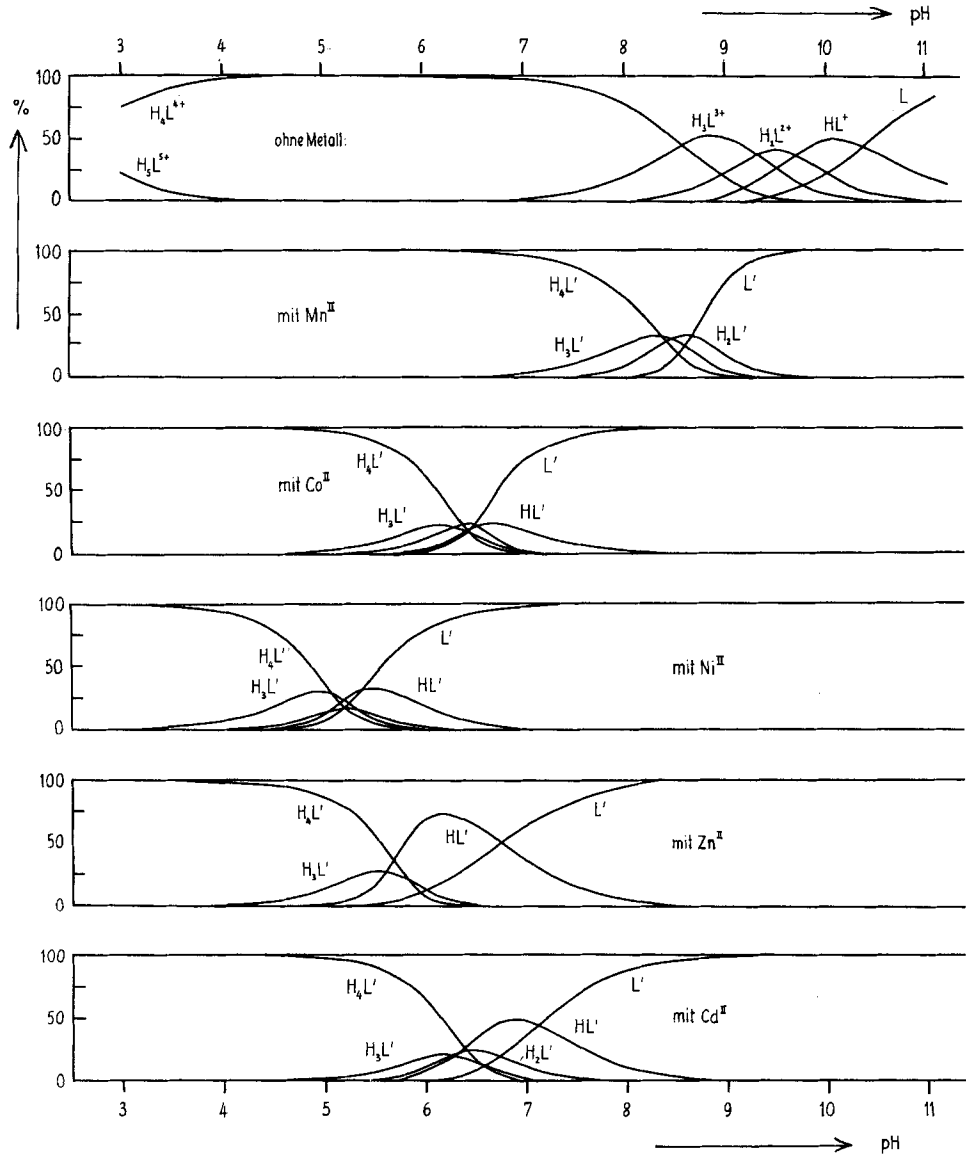


Fig. 3. Existenzgebiete der verschiedenen Protonierungsstufen von «tetraen» in % von $[L]_t$, wenn kein und wenn ein 10-facher Überschuss an komplexbildendem Metall anwesend ist ($[L]_t = 10^{-3}$; $[M]_t = 10^{-2}$)

bleiben (Fig. 3). Damit hängt es auch zusammen, dass die scheinbaren pK_p' -Werte ($pK_1' = \log \chi_1'$; $pK_p' = \log \chi_p' - \log \chi_{p-1}'$) alle etwa gleich gross sind, während bei normalen mehrstufigen Protonierungsgleichgewichten pK_p stets wesentlich grösser ist als pK_{p+1} . Diese Verhältnisse bedingen schliesslich auch den äusserst flachen Verlauf der Überschusskurven zwischen $a = 1$ und 5.

Man darf mit Bestimmtheit annehmen, dass der vierfach protonierte Ligand H_4L^{4+} Metall-Ionen nicht zu binden vermag, was auch damit übereinstimmt, dass das Puffergebiet $H_4L^{5+} \rightleftharpoons H_4L^{4+}$ durch die Anwesenheit des Metall-Kations nicht beeinflusst wird (Fig. 2). Im Ausdruck (16) für χ_4' wird also der Zähler im Bruch von Zeile 2 gleich 1, so dass dessen Nenner A (definiert in der Zeile 5 von Tabelle 7) gleich χ_4/χ_4' ist. Dieser Nenner A tritt auch in den Ausdrücken (16) für χ_1' , χ_2' und χ_3' wieder auf, so dass jetzt die Zähler in den Brüchen rechts ausgerechnet werden können. Nun wird die Annahme gemacht, dass es keine protonierten bimetalischen Teilchen geben wird, dass also die Konstanten β_{MqH_pL} mit $q > 1$ und $p > 0$ alle null sind, was in den drei letzten Zeilen der Tabelle 7 berücksichtigt ist. Da man $[M]$ kennt ($= 10^{-3}$), kann man die Bildungskonstanten der Hydrogenkomplexe MHL^{3+} , MH_2L^{4+} und MH_3L^{5+} jetzt ausrechnen und mit (18) auch vorläufige Protolysekonzentrationen dieser Protondonatoren finden:

$$\log \frac{[MH_pL]}{[H]^p \cdot [ML]} \equiv \log \chi_{MH_pL}^H = \log \beta_{MH_pL} + \log \chi_p - \log \beta_{ML}, \quad (18)$$

indem man zunächst für $\log \beta_{ML}$ die Grösse A (Tabelle 7) einsetzt.

4.4.2. *Äquivalentkurven*, entstanden durch alkalimetrische Titration von Lösungen, welche den protonierten Liganden H_5L^{5+} und das Metall-Kation in derselben Konzentration von je $10^{-3}M$ enthielten. In Fig. 2 ist nur eine einzige derartige Äquivalentkurve, nämlich diejenige mit Cu^{II} , wiedergegeben. Jede der Äquivalentkurven beginnt (bei $a = 1$) bei höheren pH-Werten und verläuft steiler als die Überschusskurve des entsprechenden Metall-Ions, und man kann sie nicht durch eine Gleichung vom Typ (15) wiedergeben. Die Gleichgewichtsgemische enthalten neben dem Aquo-Ion des Metalls und den nicht an das Metall gebundenen Ligandspezies wieder die Komplexe ML^{2+} und $MH_pL^{(2+p)+}$. Bimetalische Komplexe können nun aber nicht entstehen, so dass man für die Totalkonzentrationen an Metall, Ligand und saurem Wasserstoff die Gleichungen (19), (20) und (21) erhält:

$$[M]_t = [M] + [ML] + \sum_{p=1}^3 [MH_pL] = [M] + \alpha \cdot [ML], \quad (19)$$

$$[L]_t = \sum_{p=0}^5 [H_pL] + [ML] + \sum_{p=1}^3 [MH_pL] = \beta \cdot [L] + \alpha \cdot [ML], \quad (20)$$

$$[H]_t - [H] + [OH] = \sum_{p=1}^5 p [H_pL] + \sum_{p=1}^3 p [MH_pL] = \gamma [L] + \delta [ML], \quad (21)$$

worin die Koeffizienten α , β , γ und δ bedeuten:

$$\alpha = 1 + \sum_{p=1}^3 [H]^p \cdot \chi_{MH_pL}^H \quad (22)$$

$$\gamma = 1 + \sum_{p=1}^5 p \cdot [H]^p \cdot \chi_p \quad (24)$$

$$\beta = 1 + \sum_{p=1}^5 [H]^p \cdot \chi_p \quad (23)$$

$$\delta = 1 + \sum_{p=1}^3 p \cdot [H]^p \cdot \chi_{MH_pL}^H \quad (25)$$

Die Summen in (22) und (25) fallen beim Mn^{II} weg und bei den anderen Metallen ist nur ein einziges Glied zu berücksichtigen, mit Ausnahme von Cd^{II} , wo zwei Glieder verwendet wurden. Diese Vereinfachung kommt davon her, dass die Hydrogenkomplexe ziemlich starke Protondonatoren sind mit pK -Werten zwischen 6 und 8 für MHL^{3+} , um 5–6 für MH_2L^{4+} und weit unterhalb 5 für MH_3L^{5+} . $MnHL^{3+}$ kann nicht entstehen, weil sich MnL^{2+} erst oberhalb pH 8 bildet (Fig. 3). Die Äquivalentkurven von Co^{II} , Ni^{II} und Zn^{II} beginnen bei $a = 1$ erst oberhalb pH 6 und deshalb können die diprotonierten Komplexe nicht in wesentlicher Konzentration entstehen. Einzig CdH_2L^{4+} scheint mit pK von etwa 7 in kleiner Konzentration aufzutreten. Erst bei Anwesenheit eines Metallüberschusses haben die mehrfach protonierten Komplexe MH_2L^{4+} und MH_3L^{5+} eine grössere Chance, sich zu bilden.

Die Koeffizienten β und γ kann man für jedes pH mit grosser Genauigkeit ausrechnen und mit vorläufigen pK 's von MHL^{3+} (aus der Überschusskurve) auch ungefähre Werte für α und δ erhalten. Damit liefert jeder Titrationspunkt der Äquivalentkurven mit (19) bis (21) die Konzentrationen $[M]$, $[L]$ und $[ML]$, und damit auch die Bildungskonstante β_{ML} ($=K_{ML}$). Der beste Wert für diese Bildungskonstante wurde mit Hilfe eines Computerprogramms (*Anderegg*) gefunden, welches sowohl β_{ML} als auch χ_{MHL}^H (und damit α und δ der Gleichungen (19)–(21)) als Unbekannte behandelte. Die Aufgabe bestand darin, diejenigen Werte für β_{ML} und χ_{MHL}^H zu finden, für welche das statistische Mittel der Differenz ($\bar{p}_{exp} - \bar{p}_{ber}$) ein Minimum beträgt. Schliesslich wurde der aus der Äquivalentkurve erhaltene Wert für β_{ML} mit der aus der Überschusskurve erhaltenen Grösse $A = \chi_4/\chi_4'$ (Tabelle 7) kombiniert und auch β_{M_2L} erhalten. Die Resultate sind in Tabelle 8 wiedergegeben:

Tabelle 8. *Bildungskonstanten der Komplexe ML^{2+} , M_2L^{4+} , MHL^{3+} und MH_2L^{4+} , gültig für 20°C und $\mu = 0,1$ (KNO_3)*

	Mn ^{II}	Co ^{II}	Ni ^{II}	Zn ^{II}	Cd ^{II}
$\log K_{ML} = \log \beta_{ML}$	$5,3 \pm 0,05$	$13,45 \pm 0,05$	$18,69 \pm 0,05$	$15,01 \pm 0,05$	$12,84 \pm 0,05$
$\log K_{M_2L}$	$2,2 \pm 0,15$	$2,5 \pm 0,15$	$2,23 \pm 0,15$	$2,17 \pm 0,15$	$2,83 \pm 0,15$
$\log K_{MHL}^M$	—	$10,33 \pm 0,1$	$14,16 \pm 0,1$	$12,42 \pm 0,1$	$10,28 \pm 0,1$
$\log K_{MH_2L}^M$	—	—	—	—	$\sim 7,3 \pm 0,3$
pK von MHL^{3+}	—	$7,26 \pm 0,1$	$5,85 \pm 0,1$	$7,79 \pm 0,1$	$7,82 \pm 0,1$
pK von MH_2L^{4+}	—	—	—	—	$\sim 6,7 \pm 0,3$

4.4.3. *Austauschkurve für Cu^{II}*. Die Stabilität des Kupferkomplexes ist so gross, dass die Überschusskurve bis $a = 3$ unterhalb pH 3 verläuft. Damit wird $[H]$ in Gleichung (12) fast so gross wie die Differenz $[HNO_3] - [KOH]$ und \bar{p} sehr ungenau. Hingegen kann man mit der Äquivalentkurve (Fig. 2) den pK -Wert des Hydrogenkomplexes erhalten, der in dem separat liegenden Puffergebiet $4 < a < 5$ deprotoniert wird ($CuHL^{3+} \rightarrow CuL^{2+} + H^+$):

$$\log K_{CuHL}^H = 8,37 \pm 0,02. \quad (26)$$

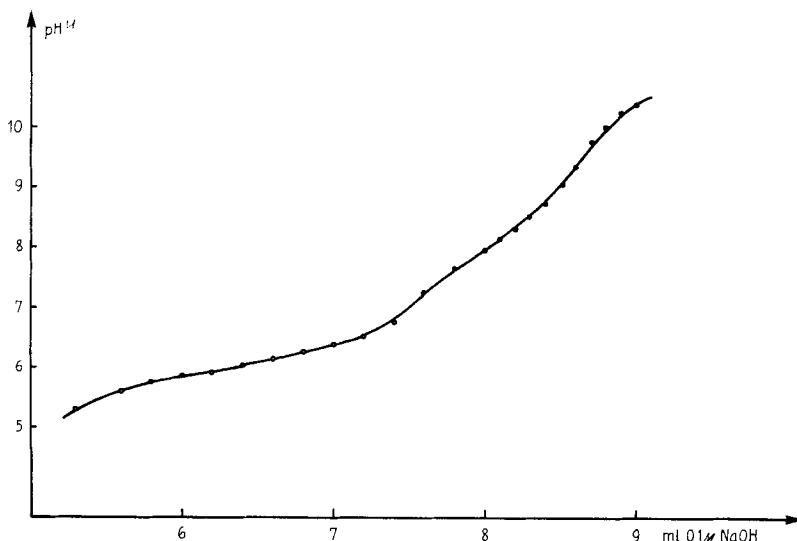


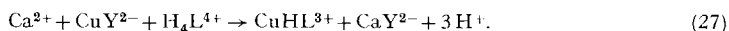
Fig. 4. *Die Übertragung von Cu^{II} vom EDTA-Komplex auf das «plettraen» bei Gegenwart eines Überschusses an Calcium-Ionen*

Tabelle 9. *Direkt gemessene Wärmemengen Q in cal*

Die Zahlen bedeuten Millimole HCl, Metallchlorid oder Ligand, die im angegebenen Volumen enthalten sind. Alle Lösungen sind von der ionalen Stärke $\mu = 0,1$, erreicht mit KNO_3

M	Hauptgefäss			Zugabe			Q (cal)	
	Vol. (ml)	HCl	MCl_2	«ptetracn»	Vol. (ml)	HCl		MCl_2
H^+	89,3	0,0283	–	0,4354	1,50	0,4245	–	4,939
	90,8	0,4528	–	0,4354	1,50	0,4245	–	5,017
	92,3	0,8773	–	0,4354	1,50	0,4245	–	5,212
	93,8	1,3018	–	0,4354	2,40	0,6792	–	5,946
	96,2	1,9810	–	0,4354	0,90	0,2547	–	0,385
	97,1	2,2357	–	0,4354	0,90	0,2547	–	0,231
	98,0	2,4904	–	0,4354	0,90	0,2547	–	0,145
	87,5	0,0283	–	0,4437	1,50	0,4245	–	4,937
	89,0	0,4528	–	0,4437	1,50	0,4245	–	5,027
	90,5	0,8773	–	0,4437	1,50	0,4245	–	5,203
	92,0	1,3018	–	0,4437	1,50	0,4245	–	5,273
	93,5	1,7263	–	0,4437	1,50	0,4245	–	1,306
	95,0	2,1508	–	0,4437	1,50	0,4245	–	0,446
	96,5	2,5753	–	0,4437	1,50	0,4245	–	0,199
	98,0	2,9998	–	0,4437	1,50	0,4245	–	0,128
	Mn^{2+}	95,0	–	–	0,3287	0,75	–	0,3139
95,5		–	–	0,3163	0,70	–	0,2929	0,887
95,4		–	–	0,3265	0,74	–	0,3118	0,925
Co^{2+}	97,6	–	–	0,3075	0,62	–	0,2952	3,790
	95,0	–	–	0,2944	0,60	–	0,2880	3,728
	94,4	–	–	0,2742	0,50	–	0,2382	3,171
Cu^{2+}	91,0	0,0586	0,1921	0,7184	0,50	0,0003	0,1601	3,756
	91,5	0,0589	0,3522	0,7184	0,50	0,0003	0,1601	3,790
	92,0	0,0592	0,5123	0,7184	0,50	0,0003	0,1601	3,730
	91,4	0,8375	0,0320	0,7019	0,50	0,0003	0,1601	3,632
	91,9	0,8378	0,1921	0,7019	0,50	0,0003	0,1601	3,728
	92,4	0,8381	0,3522	0,7019	0,50	0,0003	0,1601	3,795
	92,9	0,8384	0,5123	0,7019	0,50	0,0003	0,1601	3,058
Zn^{2+}	90,6	0,8458	0,0203	0,7240	1,00	–	0,2027	2,621
	91,6	0,8458	0,2230	0,7240	1,00	–	0,2027	2,635
	92,6	0,8458	0,4257	0,7240	1,00	–	0,2027	2,347
	91,8	0,6400	0,0203	0,6774	1,20	–	0,2432	3,048
	93,0	0,6400	0,2635	0,6774	1,20	–	0,2432	3,187
	94,2	0,6400	0,5068	0,6774	1,20	–	0,2432	1,658
Ni^{2+}	88,6	–	0,1397	0,1460	10,0	8,88	–	4,806
	88,6	–	0,1397	0,1460	10,0	8,88	–	4,833
	88,6	0,2520	0,2020	0,1927	10,0	8,88	–	4,399
	88,6	0,2520	0,2020	0,1927	10,0	8,88	–	4,387
	88,6	0,3877	0,2783	0,1829	10,00	8,88	–	3,065
	88,2	0,1322	0,1864	0,2061	10,00	8,88	–	5,814
	88,3	0,0839	0,1800	0,1881	10,00	8,88	–	5,600
	88,8	0,4867	0,2608	0,2046	10,00	8,88	–	3,100
	88,2	–	0,1821	0,1941	10,00	9,00	–	6,590
	91,3	0,1586	0,2363	0,2417	10,00	9,00	–	6,908
	92,4	0,1604	0,2390	0,2444	10,00	9,00	–	7,007
	91,3	–	0,2304	0,2351	10,00	9,00	–	7,609
	91,0	–	0,2296	0,2343	10,00	9,00	–	7,630

Um nun auch das Gleichgewicht zwischen dem Aquo-Ion Cu^{2+} und CuL^{2+} bzw. CuHL^{3+} zu erfassen, ist ein äquimolares Gemisch des Kupferkomplexes der EDTA ($=\text{H}_4\text{Y}$) und des protonierten Liganden des Hexamins alkalimetrisch titriert worden. In saurer Lösung ist CuY^{2-} stabiler als der «ptetraen»-Komplex, aber bei Zugabe von OH^- wechselt das Metall vom Anion der EDTA auf das Hexamin über und das diesem Vorgang zugehörige Puffergebiet lässt sich durch Zugabe von Calcium-Ionen in ein günstiges pH-Gebiet verschieben. Im Flachgebiet $5 < \text{pH} < 7$ der in Fig. 4 gezeigten «Austauschkurve» findet im wesentlichen folgender Prozess statt:



Neben H_4L^{4+} sind auch geringe Mengen anderer Protonierungsstufen des Hexamins anwesend, zudem gibt es neben CuHL^{3+} auch CuL^{2+} und der Ca-EDTA-Komplex ist in geringem Ausmass dissoziiert, so dass freies EDTA in Form von HY^{3-} und H_2Y^{2-} auftritt. Das führt zu den Gleichungen (28) bis (31):

$$[\text{L}]_t = [\text{CuL}] + [\text{CuHL}] + \sum (\text{H}_p\text{L}), \quad (28)$$

$$[\text{Cu}]_t = [\text{CuL}] + [\text{CuHL}] + [\text{CuY}], \quad (29)$$

$$[\text{EDTA}]_t = [\text{CuY}] + [\text{CaY}] + \sum [\text{H}_p\text{Y}], \quad (30)$$

$$[\text{KOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + 4[\text{CuL}] + 3[\text{CuHL}] - \sum_1^3 p[\text{H}_p\text{L}] - \sum_1^2 p[\text{H}_p\text{Y}]. \quad (31)$$

Damit kann man die Konzentration der am Gleichgewicht (27) teilnehmenden Spezies ausrechnen für jedes experimentell bestimmte pH. Natürlich ist auch die Konzentration $[\text{Cu}]$ über die Stabilitätskonstanten von CuY^{2-} ($\log K_{\text{CuY}} = 18,79$) und CaY^{2-} ($\log K_{\text{CaY}} = 10,70$) zu erhalten, was die Stabilitätskonstante des Kupfer-«ptetraen»-Komplexes liefert. Fünf gleichmässig über das Puffergebiet verstreute Messpunkte lieferten folgende Einzeldaten für $\log K_{\text{CuL}} = 21,401$; 21,406; 21,407; 21,395; 21,370, mit einer statistischen Streuung von weniger als 0,05. Als Ergebnis erhalten wir, gültig für 20°C und $\mu = 0,1$ (KNO_3):

$$\log K_{\text{CuL}} = 21,40 \pm 0,05; \quad \log K_{\text{CuHL}} = 19,39 \pm 0,05. \quad (32)$$

4.5. Kalorimetrische Messungen. - Im Hauptgefäss des modernen Titrationskalorimeters LKB 8701 wurden je etwa 100 ml Lösung mit genau abgemessenen Mengen (0-10 ml) einer Titrationslösung versetzt (s. Tabelle 9). Nach jeder Zugabe wurde die entwickelte Wärmemenge Q gemessen (Ablesegenauigkeit 0,001 cal). Die Konzentration der Reaktanden betrug zwischen 10^{-3} und 10^{-2}M . Die pro Titrationschritt jeweils umgesetzten Mengen waren in der Grössenordnung von 0,5 Millimol. Messresultate s. Tabelle 9.

Da Lösungen von Mn^{II} und Co^{II} beim Alkalisieren O_2 -empfindlich werden, wurde bei diesen beiden Metallen in N_2 -Atmosphäre gearbeitet, wobei in der völlig entlüfteten Ligandlösung eine Ampulle mit der Lösung des Metallchlorides aufgebrochen wurde. Dabei fand das Kalorimeter LKB Modell 8700 Verwendung. Bei Ni^{II} verläuft die Bildung des Komplexes aus «ptetraen» und dem Aquo-Ion Ni^{2+} sehr langsam (s. Abschnitt 4.4.1.). Wesentlich rascher ist hingegen der Umsatz von $\text{Ni}(\text{ptetraen})^{2+}$ mit Säure, und es ist diese Komplexzersetzung, deren Wärmetonung im Kalorimeter gemessen worden ist, wie aus Tabelle 9 hervorgeht.

Mit den Zahlen der Tabelle 9 und den Gleichgewichtskonstanten der Tabelle 8 kann man die Konzentration der verschiedenen metallfreien Ligandspezies H_pL^{p+} , diejenige der Komplexe ML^{2+} , MHL^{3+} und M_2L^{4+} , sowie $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ in den Lösungen des Kalorimeters vor und nach der Zugabe ausrechnen. Derart erhält man die Molzahlen, mit denen die verschiedenen möglichen Reaktionen am Umsatz teilnehmen, d. h. die verschiedenen Terme, aus denen sich Q zusammensetzt. Jeder Versuch der Tabelle 9 liefert eine Lineargleichung mit den Enthalpiewerten ΔH der ablaufenden Prozesse als Unbekannte, welche mit einem Computerprogramm (*Vacca*) ausgerechnet wurden. Die Zusammensetzung der Lösungen im Kalorimeter (Hauptgefäss und Zugabe) wurde so gewählt, dass die entwickelte Wärme Q wenn möglich dominant von einem einzigen Prozess herrührte und andere Reaktionen, deren gleichzeitiger Ablauf nicht zu verhindern war (z. B. Protonierung von OH^- oder die Protonierung des Liganden bei der Untersuchung der Metall-

komplexbildung), lediglich kleinere Korrekturglieder lieferten. Nur beim Ni^{II} war es nicht möglich den Kalorimeterprozess – diesmal die Säurezerlegung des Komplexes – derart zu führen.

Mit den erhaltenen Reaktionsenthalpien gewinnt man die Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten der Tabelle 8, so dass diese nun auf 25°C umgerechnet werden konnten (Tabelle 2), und die für diese Temperatur geltenden log *K* ergaben korrigierte Konzentrationen der Lösungen im Kalorimeter und schliesslich die endgültigen Daten für die Reaktionsenthalpien. Die in Tabelle 2 angegebene Genauigkeit bedeutet die berechnete Standardabweichung der erhaltenen Daten.

Das Gleichgewicht $\text{H}_4\text{L}^{4+} \rightleftharpoons \text{H}_5\text{L}^{5+}$ wurde nicht potentiometrisch untersucht, da es sich um einen recht tiefen p*K*-Wert handelt. Es war zweckmässiger, diese Konstante kalorimetrisch zu bestimmen, aus den Wärmemengen, die sich bei Zugabe von HCl zu H_4L^{4+} entwickeln. Dabei werden sowohl ΔH_5 als auch p*K*₅ als Unbekannte behandelt und als Lösungen der Lineargleichungen für *Q* berechnet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Schwarzenbach & P. Moser, *Helv.* **36**, 581 (1953).
- [2] F. P. Emmenegger & G. Schwarzenbach, *Helv.* **49**, 625 (1966).
- [3] A. Muto, F. Marumo & Y. Saito, *Acta crystallogr. B* **26**, 227 (1970).
- [4] H. A. Wiekliem & J. L. Hoard, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 549 (1959).
- [5] Y. Saito *et al.*, *Acta crystallogr.* **8**, 729 (1955); *Bull. chem. Soc. Japan* **30**, 795 (1957); *K. Nakatsu, ibid* **35**, 832 (1962).
- [6] G. S. Smith & J. L. Hoard, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 556 (1959).
- [7] S. E. Rasmussen, persönliche Mitteilung.
- [8] Y. Saito, *Pure Appl. Chemistry* **17**, 21 (1968).
- [9] P. Paoletti, S. Biagini & M. Cannas, *Chem. Commun.* **1969**, 513; S. Biagini & M. Cannas, *J. chem. Soc. (A)* **1970**, 2398.
- [10] F. Woldbye, *Proc. Roy. Soc. A* **297**, 79 (1967).
- [11] F. Holmes & D. R. Williams, *J. chem. Soc. (A)* **1967**, 1702.
- [12] P. Paoletti, F. Nuzzi & A. Vacca, *J. chem. Soc. (A)* **1966**, 1385.
- [13] L. Sacconi, P. Paoletti & M. Ciampolini, *J. chem. Soc.* **1964**, 5046.
- [14] Th. Landis & G. Schwarzenbach, *Chimia* **23**, 146 (1969); G. Schwarzenbach, Plenary Lecture an der XII. ICCG, Sydney 1969, *Pure appl. Chemistry*, im Druck.
- [15] S. J. Ashcroft & C. T. Mortimer, «Thermochemistry of Transition Metal Complexes», Academic Press, London – New York 1970.
- [16] J. Clark & D. D. Perrin, *Quart. Reviews* **18**, 295 (1964).
- [17] P. Paoletti *et al.*, *J. chem. Soc.* **1963**, 3589; **1964**, 5051; **1966**, 1385; **1968**, 2378.
- [18] M. Ciampolini & P. Paoletti, *Ric. Sci. A*, **1963**, 405; A. Vacca, P. Paoletti, A. Dei & R. Barbucci, *J. chem. Soc.* **1971** (im Druck).
- [19] S. Ahrland, *Helv.* **50**, 306 (1966); Vol. V, p. 118 in «Structure and Bonding», ed. by C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, R. S. Nyholm, D. Reinen & R. J. P. Williams, Springer Verlag 1968.
- [20] G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 974 (1950).
- [21] J. E. Prue & G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 963 (1950).
- [22] P. Paoletti & A. Vacca, *J. chem. Soc.* **1964**, 5051.
- [23] R. Walser, Dissertation ETH, Zürich 1964.
- [24] M. D. Lind, M. J. Hamor, T. A. Hamor & J. L. Hoard, *Inorg. Chemistry* **3**, 34 (1964).
- [25] L. Gauss, P. Moser & G. Schwarzenbach, *Helv.* **35**, 2359 (1952).
- [26] G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 947 (1950).