

230. Komplexe XXVII.

Dielektrische Wirkung der Hydrathüllen des Wasserstoffions und verschiedener Metallkationen in wässriger Lösung

von G. Schwarzenbach und W. Schneider.

(13. X. 55.)

A. Elektrostatische Einflüsse auf Basizität und Komplexbildungstendenz.

Die elektrostatischen Kräfte, welche unabhängige Ionen in wässriger Lösung aufeinander ausüben, beherrscht man nur für den Fall grosser Abstände zwischen den Ionen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so darf man im *Coulomb*'schen Gesetz nicht mehr einfach die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels einsetzen, weil die Wassermolekeln ihre freie Beweglichkeit mindestens teilweise verloren haben, sei es durch Koordination an die Ionen oder infolge der durch die enorm starken elektrischen Felder zwischen den Ionen verursachten dielektrischen Sättigungserscheinungen. Man hilft sich deshalb damit, dass man im *Coulomb*'schen Gesetz eine effektive Dielektrizitätskonstante D_E verwendet¹⁾. Es ist vor auszusehen, dass D_E kleiner, im Falle kleiner Ionenabstände sogar sehr viel kleiner sein wird als die Dielektrizitätskonstante des Wassers. Eine numerische Berechnung ist aber nur auf Grund von vereinfachenden Modellvorstellungen möglich, denen eine gewisse Willkür nicht abgesprochen werden kann²⁾. Deshalb sind auch alle theoretischen Gleichungen, bei denen die interionische Wechselwirkung berücksichtigt werden muss, für Lösungen, die nicht mehr sehr verdünnt sind, halbempirischer Natur, wie z. B. die Erweiterungen der *Debye-Hückel*'schen Grenzesetze zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen³⁾.

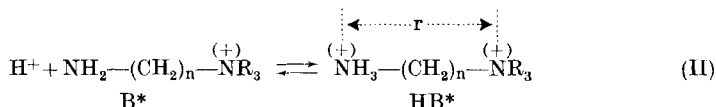
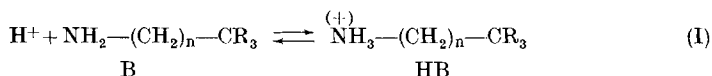
Vor etwa 20 Jahren hat der eine von uns eine chemische Methode angegeben, die es erlaubt, das Potential in der Umgebung eines Wasserstoffions experimentell zu bestimmen⁴⁾. Sie beruht darauf, dass man das Ion H^+ mit zwei Basen B und B^* umsetzt, die sich nur durch eine Ionenladung voneinander unterscheiden, indem man die folgenden Gleichgewichte betrachtet, z. B.:

¹⁾ J. G. Kirkwood & F. H. Westheimer, J. chem. Physics **6**, 506, 513 (1938).

²⁾ J. B. Hasted, D. M. Ritson & C. H. Collie, J. chem. Physics **16**, 1, 11 (1948).

³⁾ H. S. Harned & B. B. Owen, The physical chemistry of electrolytic solutions, New York 1950.

⁴⁾ G. Schwarzenbach, Z. physik. Chem. [A] **176**, 133 (1936).

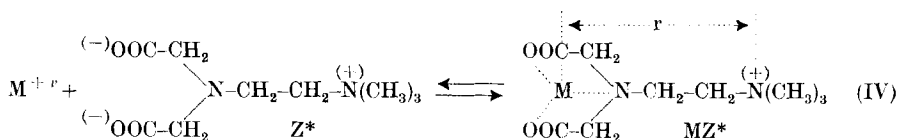
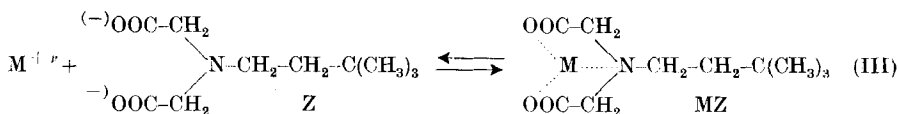


Die geringere Basizität von B* muss davon herrühren, dass man beim Vorgang II das Wasserstoffion im gegenüber I zusätzlichen Felde der positiven Ionenladung der Base B* an die freie Aminogruppe heranzuführen hat. Die Differenz der freien Energien der Reaktionen I und II liefert uns also die zum Hertransport des Wasserstoffions an die Ladung von B* notwendige Arbeit φ , d. h. das Potential im Abstande r des Wasserstoffions. Durch Variation der Kettenlänge n und Heranziehung anderer Basenpaare analoger Art kann man den Abstand r verändern. Dabei wurde für φ gegen r aufgetragen eine stetige Kurve erhalten, welche das Potential in der Umgebung eines Wasserstoffions wiedergibt. Berechnet man daraus die effektive Dielektrizitätskonstante nach:

$$D_E = e^2/r \cdot \varphi \quad (1)$$

(e = Elementarladung), so erhält man Werte, die etwa in einer Entfernung von 15 Å von der Zahl 80 abzuweichen beginnen. Bei 10 Å hat D_E den Wert 50 erreicht, bei 5 Å den Wert 19 und unterhalb 3 Å wird D_E sogar kleiner als 12. Die dielektrische Wirkung des Mediums zwischen dem Wasserstoffion und der auf B* sitzenden Ionenladung ist also sehr viel kleiner als einer Dielektrizitätskonstante von 80 entsprechen würde. Allerdings besteht dieses Medium nicht nur aus Wasser, sondern zum Teil aus der Alkylkette der Basenmolekel B*.

Ganz analog kann man nun vorgehen zur Bestimmung des Potentials in der Umgebung eines Metallkations. Wir benötigen hierfür zwei Komplexbildner Z und Z*, die sich durch eine Ionenladung voneinander unterscheiden. Deshalb wurde die Dimethyl-butylimino-diessigsäure und die β -(N-Trimethylammonium)-äthylimino-diessigsäure synthetisiert, deren Anionen ein derartiges Paar sterisch gleich gebauter, isoelektronischer Komplexbildner darstellt:



Die Bildungskonstanten der Komplexe MZ und MZ^* sind bereits in der Tabelle 1 der Veröffentlichung Komplexone XXVI enthalten¹⁾, wo die Komplexbildner der angegebenen Konstitution die Nummern II und XII tragen. Wenn wir für die Differenz der Logarithmen der Stabilitätskonstanten setzen:

$$\Delta pK = \log K_{MZ} - \log K_{MZ^*}, \quad (2)$$

so bekommen wir für die Differenz der freien Energien der Reaktionen III und IV die folgende Gleichung:

$$\Delta F_{IV}^{III} = RT \cdot 2,303 \cdot \Delta pK = N \cdot \varphi. \quad (3)$$

Division durch die *Avogadro'sche* Zahl N ergibt φ , die pro Einzelvorgang beim Komplexbildner Z^* gegenüber Z zusätzlich zu leistende Arbeit, die davon herrührt, dass wir das Kation M^{+v} (Metall oder H^+) an die auf Z^* sitzende Ionenladung der quartären Ammoniumgruppe bis zum Abstand r heranzuführen müssen. Die Tabelle 1 unterrichtet über die Resultate:

Tabelle 1.

Kation	ΔpK	$\varphi \cdot 10^{13}$ (Erg)	$r \cdot D_E$	r^* (Å)	r (Å)	D_E
H^+	4,8	4,5	51	1,0	4,5	12 ± 1
Mg^{+2}	2,2	2,0	220	1,8	5,1	44 ± 4
Ca^{+2}	1,8	1,7	270	2,1	5,4	51 ± 6
Sr^{+2}	1,5	1,4	330	2,3	5,5	60 ± 8
Ba^{+2}	1,1	1,0	440	2,5	5,7	75 ± 15
Mn^{+2}	2,7	2,5	180	1,9	5,2	37 ± 4
Co^{+2}	2,3	2,1	210	1,8	5,1	41 ± 4
Ni^{+2}	2,7	2,5	180	1,8	5,1	35 ± 4
Cu^{+2}	3,8	3,5	130	1,8	5,1	25 ± 2
Zn^{+2}	2,6	2,4	190	1,8	5,1	36 ± 4
Cd^{+2}	2,5	2,4	190	2,0	5,3	37 ± 4
Pb^{+2}	2,8	2,6	180	2,3	5,5	32 ± 4
$HgCl^+$	3,1	2,9	80	2,2	5,4	15 ± 1

Anstatt das Kation dem Komplexbildner zu nähern, können wir uns natürlich auch das Kation ruhend denken und die Molekel des Komplexbildners bewegen. Dann erkennt man, dass φ auch die Arbeit bedeutet, die benötigt wird, um die Ladung der quartären Ammoniumgruppe bis auf den Abstand r an das Kation M^{+v} heranzubringen, d. h. φ ist dem Potential im Abstand r des komplexbildenden Kations proportional. Allerdings ist es auch diesmal keine Punktladung, die wir an das Kation heranzuführen, da wir für die Ladung einen Träger brauchen, nämlich die Molekel des Komplexbildners. Wenn wir trotzdem den einfachen *Coulomb'schen* Ansatz verwenden, analog (1):

$$\varphi = v \cdot e^2 / r \cdot D_E, \quad (4)$$

¹⁾ G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider & H. Senn, *Helv.* **38**, 1147 (1955).

so bedeutet D_E die effektive Dielektrizitätskonstante, die ein homogen gedachtes Dielektrikum aufweisen müsste, damit wir beim Herantransport der Punktladung von der Grösse $+e$ (Ammoniumgruppe) an die Kationenladung $+v \cdot e$ ebenfalls die Arbeit φ aufzuwenden hätten. In der Tab. 1 sind die nach (4) berechneten Werte für D_E vermerkt.

Für die Berechnung von r wurde angenommen, dass die Atomkette zwischen M und dem quartären N gestreckt sei, was wohl wegen der gleichnamigen Ladungen auf diesen Atomen der Fall sein dürfte. Der Winkel zwischen den von N und C ausgehenden Bindungsrichtungen wurde zu 109° angenommen und für die beiden Bindungsabstände C—N der Wert $1,47 \text{ \AA}$ und für C—C $1,54 \text{ \AA}$ eingesetzt. Die Entfernung des H vom Iminiumstickstoff des Protonkomplexes HZ^* beträgt etwa 1 \AA , und als Abstand dieses Stickstoffatoms vom koordinierten Metall der Metallkomplexe wurde der um 1 \AA vergrösserte Ionenradius des Kations verwendet, nämlich die in der 5. Kolonne der Tab. 1 zusammengestellten Zahlen r^* . Die Wertigkeit v beträgt natürlich für H 1 und für die Metallkationen 2, bis auf das Quecksilber. Dieses Metall liegt nämlich im Lösungsmittel, in welchem die Stabilitätskonstanten der Komplexe bestimmt wurden, nämlich in 0,1-n. KCl, als Chlorokomplex vor, und auch in den Chelatkomplexen mit dem einen oder dem andern der beiden Komplexbildner sitzt noch ein Chlorion am Metall: $Cl-HgZ$, so dass eigentlich die Partikel $HgCl^+$ an die Iminodiacetatgruppe angelagert wird. Auf Grund dieser Überlegungen wurde beim Quecksilber für $v = 1$ gesetzt. Die angegebenen Fehlergrenzen von D_E berücksichtigen die etwa $\pm 0,2$ Einheiten betragende Ungenauigkeit¹⁾ von ΔpK .

Die Zahlen D_E der Tab. 1 sind ausserordentlich interessant. Je grösser D_E , um so stärker erscheint die Ladung des Kations dielektrisch abgeschirmt. Beim Barium ist diese Abschirmung am besten und etwa so gut, wie es in Wasser mit der Dielektrizitätskonstante von 80 überhaupt denkbar ist. Bei den leichteren Erdalkalien ist D_E schon kleiner und bei den Schwermetallkationen ist die Abschirmung noch weniger gut. Die Abschirmung nimmt also mit zunehmender Koordinationstendenz des Kations ab. Sie ist beim Wasserstoffion mit $D_E = 12$ am kleinsten.

Aus der vor 20 Jahren veröffentlichten Kurve²⁾ ergibt sich für einen Abstand von $4,5 \text{ \AA}$ ein D_E von 16. Es ist begreiflich, dass mit den voluminöseren Basen Z und Z^* ein etwas kleinerer Wert gefunden wird als mit B und B^* der Reaktionen I und II.

Als Erklärung dieser Befunde drängt sich folgendes Bild auf: Die Hydrathülle eines Ions in wässriger Lösung erstreckt sich bis in erhebliche Entfernungen vom Ladungsschwerpunkt. Die in erster Sphäre wahrscheinlich covalent gebundenen Wassermolekeln binden andere an sich, die durch Wasserstoffbrücken und elektrostatisch festgehalten werden. Jedes Kation besitzt so seinen „Eismantel“, dem eine um so kleinere effektive Dielektrizitätskonstante zukommt, je unbeweglicher die Wassermolekeln darin verankert sind. Dieser „Eismantel“ ist beim Wasserstoffion vielleicht deshalb besonders starr, weil das Proton ohne weiteres in die Gitterstruktur des Eises hinein-

¹⁾ G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider & H. Senn, *Helv.* **38**, 1147 (1955).

²⁾ G. Schwarzenbach, *Z. physik. Chem.* [A] **176**, 133 (1936).

passt und das solvatisierte Gebilde ein kleines Eisklumpchen mit einem überschüssigen Proton darstellt. In den Hydrathüllen der Metallionen, insbesondere der Erdalkalitionen, wären die Wassermolekel dann leichter beweglich, so dass sie sich beim Herannahen einer neuen Ladung von aussen zu einem gewissen Grade neu orientieren und derart eine dielektrische Wirkung entfalten könnten.

Besonders verblüffend ist der Befund, dass sich die verschiedenen Kationen derselben Ladung bereits in erheblichem Abstand zum Zentrum voneinander unterscheiden. Schon in einem Abstand von etwa 5 Å, der also das 4- bis 5fache des Ionenradius beträgt, kann man bemerken, ob man sich einem Schwermetallion oder einem Erdalkalium nähert. Wie oben schon hervorgehoben, ist das Wasserstoffion besonders wenig abgeschirmt. In der Tat ist bei diesem einfach geladenen Ion das Potential in 4,5 Å Entfernung sogar grösser als in demselben Abstand von einem zweifach geladenen Metallkation.

B. Einflüsse nichtelektrostatischer Natur.

Im vorhergehenden Artikel¹⁾ sind die Eigenschaften einer grösseren Anzahl von Komplexbildnern der allgemeinen Konstitution: $R-N(CH_2-COOH)_2$ mitgeteilt worden. Zur Abklärung der Frage, ob ein auf R sitzender Substituent vom durch die Iminodiacetatgruppe festgehaltenen Metallkation als Ligand benutzt werden kann, wurde eine lineare Beziehung²⁾ zwischen den Stabilitätskonstanten von Proton- und Metallkomplex herangezogen:

$$\log K_{MZ} = a \cdot \log K_{HZ} + b. \quad (5)$$

Eine derartige Linearität ist experimentell vielfach festgestellt worden. Es handelt sich aber stets nur um eine verhältnismässig rohe Regel, und wir haben dann gefunden, dass deren Anwendung bei solchen Komplexbildnern zu unsinnigen Konsequenzen führt, bei denen der auf R sitzende Substituent stark polar ist, nämlich bei der Trimethylammoniumgruppe $(CH_3)_3N^{(+)}-$ und der Cyanogruppe $N \equiv C^{(-)}$.

Das Versagen von (5) ist nicht verwunderlich, da ja Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit Einflüsse verschiedenartiger Natur ausüben können. Um das einzusehen, ist es zweckmässig, die freie Energie der Anlagerung eines Protons an das basische Atom einer Molekel in zwei Grössen aufzuteilen:

$$\log K_{HZ} = \log K_{HZ}^i + \log K_{HZ}^{el}. \quad (6)$$

Den ersten Teil kann man die „innere Basizität“ nennen. Sie soll die Tendenz des basischen Atoms messen, eine Elektronenpaarbindung mit dem Proton einzugehen. Den zweiten Teil taufen wir „Feldanteil“, denn er soll durch die Umgebung der Basenmolekel bedingt

¹⁾ G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider & H. Senn, *Helv.* **38**, 1147 (1955).

²⁾ J. Bjerrum, *Chem. Reviews* **46**, 381 (1950), hier weitere Literatur.

werden und die Arbeit messen, die für den Herantransport des Protons an das basische Atom nötig ist. Da diese Transportarbeit elektrostatischer Natur sein wird, müsste $\log K^{\text{el}}$ mit Zunahme der Dielektrizitätskonstanten D des Lösungsmittels abnehmen und bei sehr grossem D schliesslich verschwinden. Selbstverständlich gibt es aber keine praktisch ausführbare derartige Möglichkeit, den einen oder den andern Anteil von $\log K_{\text{HZ}}$ gesondert zu bestimmen. Wenn aber ein Substituent einer Base deren pK -Wert beeinflusst, können wir meistens angeben, ob der Effekt vor allem die innere Basizität betrifft oder ob der Feldeinfluss überwiegt. Wenn wir z. B. die Alkylgruppe eines Alkylamins durch Aryl ersetzen, so ist die damit verbundene starke Erniedrigung der Basizität sicher vor allem auf eine Veränderung von K^{i} zurückzuführen, während das Feld um die Molekel nur wenig verändert sein wird. Gerade umgekehrt ist es, wenn wir eine Ladung auf die Molekel des Alkylamins setzen oder einen stark polaren Substituenten anhängen.

Analog zu (6) kann man auch die freie Energie der Metallkomplexbildung in zwei Grössen aufteilen:

$$\log K_{\text{MZ}} = \log K_{\text{MZ}}^{\text{i}} + \log K_{\text{MZ}}^{\text{el}} \quad (7)$$

Es ist naheliegend anzunehmen, dass einfache Beziehungen zwischen $\log K_{\text{HZ}}^{\text{i}}$ und $\log K_{\text{MZ}}^{\text{i}}$ einerseits, sowie zwischen $\log K_{\text{HZ}}^{\text{el}}$ und $\log K_{\text{MZ}}^{\text{el}}$ bestehen werden. Hingegen ist es unwahrscheinlich, dass die summarischen Grössen, also die messbaren Konstanten $\log K_{\text{HZ}}$ und $\log K_{\text{MZ}}$ linear zusammenhängen, wie es die Gleichung (5) behauptet. In der Tat sind für die experimentelle Belegung von (5) als Komplexbildner im wesentlichen verschiedene Amine, wie primäre, sekundäre und tertiäre Alkylamine, Arylamine und Pyridine herangezogen worden, die sich in der Polarität nur wenig voneinander unterscheiden. Die damit bewirkte Änderung betrifft also vor allem pK^{i} . Nie wurde versucht, Amine mit stark polaren Substituenten in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Sehr verschiedenartig substituierte Amine sind aber die im vorhergehenden Artikel beschriebenen Iminodiacetate. Von den 13 untersuchten Verbindungen seien die folgenden herausgegriffen und zum Vergleich mit dem Protonkomplex HZ die Stabilität des Cadmiumkomplexes CdZ angegeben:

Tabelle 2.

$Z = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COO})_2^{(-)}$	$\log K_{\text{HZ}} = 10,24$	$\log K_{\text{CdZ}} = 7,12$
$Z' = \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COO})_2^{(-)}$	$\log K_{\text{HZ}'} = 4,94$	$\log K_{\text{CdZ}'} = 2,16$
$Z^* = (\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COO})_2^{(-)})$	$\log K_{\text{HZ}^*} = 5,45$	$\log K_{\text{CdZ}^*} = 4,62$

Die aufgeführten Zahlen zeigen, dass der unpolare Substituent Phenyl und der stark polare Substituent $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}$ auf die Stabilität

des Protonkomplexes etwa gleich stark wirken, während die Stabilität des Cadmiumkomplexes vom polaren Substituenten viel weniger geschwächt wird als vom unpolaren:

Tabelle 3.

	H-Komplexe	Cd-Komplexe
Differenzen Z, Z'	5,3	5,0
Differenzen Z, Z*	4,8	2,5

Das Ergebnis der Tab. 3 ist gerade umgekehrt, wie man es erwartet hätte, denn das doppelt geladene Metallkation sollte vom Feldeinfluss stärker betroffen werden als das einfach geladene Wasserstoffion. Die elektrostatische Betrachtung des Abschnittes A zeigt, dass die gegenüber dem Proton schwächere Beeinflussung des Metallkomplexes die Annahme einer besseren dielektrischen Abschirmung des Metallkations nötig macht.

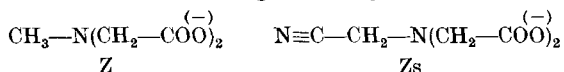
Der naheliegende Gedanke, die Bindung des Metalls werde deshalb durch die acidifizierende Wirkung der Trimethylammonium-Gruppe weniger geschwächt, weil das Metall im Gegensatz zum Proton nicht nur vom basischen Stickstoff der Iminodiacetatgruppe, sondern auch von deren Carboxylgruppen festgehalten wird, trifft deshalb nicht das Richtige, weil dann ja auch die acidifizierende Wirkung von Phenyl sich beim Metall weniger stark auswirken müsste als beim H^+ . Das Merkwürdige unseres Befundes liegt darin, dass sich gerade der vornehmlich auf das äussere Feld wirkende Substituent, dessen Wirkung sich bis in grössere Entfernungen erstrecken muss, beim Metall einen kleineren Einfluss ausübt. Wir glauben nicht, dass es hierfür eine andere Erklärung gibt, als die im Abschnitt A gemachte Annahme einer besseren dielektrischen Abschirmung des Metallkations. Diese geht so weit, dass für eine positive Ladung weniger Arbeit geleistet werden muss, um diese dem zweifach positiven Metallkation zu nähern, als um diese in denselben Abstand vom einfach positiven Wasserstoffion zu bringen.

Analog wie die positive Ladung der Trimethylammonium-Gruppe im Komplexbildner Z^* muss natürlich ein Substituentendipol wirken. Um ein Kation in dessen Nähe zu bringen, benötigen wir folgende elektrostatische Arbeit:

$$\varphi = \nu \cdot e \cdot \mu \cdot \cos \alpha / r^2 \cdot D_E. \quad (8)$$

μ ist das Dipolmoment des Substituenten, r die Entfernung des Dipolschwerpunktes vom Kation im entstehenden Komplex und α der Winkel, den die Verbindungslinie von der Länge r mit der Dipolachse einschliesst. Die Arbeit φ kann man dann wieder in Gleichung (3) einsetzen, wobei diesmal ΔpK den Unterschied der

Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Komplexe MZ und MZs mit unsubstituiertem und dipolsubstituiertem Komplexbildner Z und Zs bedeutet. Bei der Anwendung auf folgendes Paar:



entstand die Tab. 4.

Tabelle 4.

Substituentendipol der Cyanogruppe: $\mu = 4 \cdot 10^{-18}$ e.st.E.

Kation	Δ pK	$\varphi \cdot 10^{13}$ (Erg)	r (Å)	$\cos \alpha$	D_E
H	5,31	4,94	3,87	0,94	2,4
Mg	1,58	1,47	4,63	0,96	11,7
Ca	1,00	0,93	4,91	0,96	16,4
Sr	0,70	0,65	5,10	0,97	22
Ba	0,61	0,57	5,29	0,97	23
Mn	1,90	1,77	4,72	0,96	9,4
Co	2,24	2,08	4,63	0,96	8,3
Ni	2,53	2,35	4,63	0,96	7,3
Cu	3,64	3,38	4,63	0,96	5,1
Zn	1,86	1,73	4,63	0,96	9,9
Cd	2,29	2,13	4,81	0,96	7,4
HgCl	3,07	2,85	5,0	0,97	2,6

Wiederum erhalten wir für die verschiedenen Kationen sehr verschiedene Zahlen für die effektive Dielektrizitätskonstante D_E ; sehr klein bei H^+ und HgCl^+ , grösser bei den übrigen Schwermetallionen und am grössten bei den Erdalkalitionen. Alle Werte sind jedoch derart klein, dass sie nicht der Wirklichkeit entsprechen können. Das kommt davon her, dass die Cyanogruppe sicherlich nicht nur elektrostatisch wirkt, sondern zugleich auch pK^1 verändert wie die Phenylgruppe. Die Differenzen ΔpK sind deshalb grösser als sie es wären, wenn der Substituent lediglich elektrostatisch durch seinen Dipol wirken würde, was dann beim Einsetzen in (3) und (8) zu kleine D_E -Werte liefert.

Eine Kombination von (3) und (8) liefert folgende Proportionalität:

$$\Delta \text{pK}^{\text{el}} = (\log K_{\text{MZ}} - \log K_{\text{MZs}}^{\text{el}}) = \text{prop.} \cdot \frac{\nu \cdot \mu \cdot \cos \alpha}{r^2 \cdot D_E}, \quad (9)$$

wobei im Proportionalitätsfaktor alle Grössen zusammengefasst sind, welche sowohl vom Kation M (Metall oder Proton) als auch vom Komplexbildner unabhängig sind. Wenn wir nun (9) einmal für H^+ und dann für ein bestimmtes, zweiwertiges Metallkation hinschreiben und den Proportionalitätsfaktor aus den beiden Gleichungen eliminieren, so erhalten wir durch Umformen:

$$\log K_{\text{MZs}}^{\text{el}} = a^{\text{el}} \cdot \log K_{\text{HZs}}^{\text{el}} + (\log K_{\text{MZ}} - a^{\text{el}} \cdot \log K_{\text{HZ}}). \quad (10)$$

Sowohl in (9) als auch in (10) ist die Bildungskonstante des Komplexes mit dem substituierten Komplexbildner Zs mit dem Index el bezeichnet worden, weil die Gleichungen natürlich nur dem Feldeinfluss Rechnung tragen.

In (10) bedeutet:

$$a^{el} = 2 \cdot r_H^2 \cdot D_E^H / r_M^2 \cdot D_E^M \quad (11)$$

r_H = Distanz Dipol-Proton im Protonkomplex HZs,

r_M = Distanz Dipol-Metall im Metallkomplex MZs,

D_E^H = effektive Dielektrizitätskonstante im Raum Substituent-Proton,

D_E^M = effektive Dielektrizitätskonstante im Raum Substituent-Metall.

Betrachten wir nun eine Serie von Komplexbildnern mit verschiedenen Substituenten beim H^+ und einem bestimmten zweiwertigen M^{+2} , dann zeigen uns (10) und (11), dass die Beziehung (5) bei rein elektrostatischer Beeinflussung erfüllt sein wird, wenn bei allen Komplexbildnern der Substituentendipol in demselben Abstand von der komplexbildenden Gruppe sitzt. Dies ist deshalb nötig, weil die eff. Dielektrizitätskonstante ja von der Entfernung vom Dipol abhängt. Ist aber r bei allen Komplexbildnern Zs gleich gross, so wird auch das Verhältnis D_E^H/D_E^M bei verschiedenen Substituenten denselben Wert haben, und zwar wird es kleiner als 1 sein. Weniger empfindlich auf Variationen des Abstandes wird das Verhältnis r_H/r_M sein, dessen Wert in der Nähe von 1 liegen wird. Für eine derartige Serie von Komplexbildnern mit gleichbleibendem a^{el} kann man dann auch die beiden letzten Glieder von (10) zu einer Konstanten zusammenfassen, so dass wir bekommen:

$$\log K_{MZs}^{el} = a^i \cdot \log K_{HZs}^{el} + b^{el} \quad (5b)$$

Eine analoge Beziehung dürfen wir für die „innere Basizität“ annehmen, da ja (5) in der Tat an Substanzen die sich in K^i unterscheiden verifiziert worden ist:

$$\log K_{MZs}^i = a^i \cdot \log K_{HZs}^i + b^i \quad (5b)$$

Das Erfahrungsmaterial des Artikels Komplexone XXVI, insbesondere die hier in Tab. 2 nochmals aufgeführten Beispiele, zeigen, dass a^i grösser ist als a^{el} . Beim Auftragen von $\log K_{MZ}$ gegen $\log K_{HZ}$ bekommen wir deshalb steilere Geraden bei nichtelektrostatischer Beeinflussung, als wenn der Substituent vornehmlich durch sein Feld wirkt. Deshalb sind auch die im letzten Artikel benutzten Korrelationsgeraden für die polaren Substituenten zu steil, so dass die entsprechenden Punkte weit oberhalb dieser liegen und derart eine zu grosse Koordinationstendenz des betreffenden Substituenten vortäuschen. Das gilt vor allem für die Trimethylammonium-Gruppe, die Cyanogruppe und wohl auch für die das letzte Mal untersuchte Carbamidgruppe.

SUMMARY.

Two otherwise identical complexing agents, carrying the groups $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ — and $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{—}$ respectively, are compared with each other. The difference in stability of the complexes of the two agents is interpreted electrostatically and the conclusion is reached thereby that the charge of metal cations is shielded dielectrically very much better from the surroundings than the charge of the hydrogen ion. The trimethylammonium-charge needs less energy to approach a bivalent metal cation than is needed to bring it up within the same distance ($\sim 5 \text{ \AA}$) to the proton.

Zürich, Chemisches Institut der Universität
und Laboratorium für anorganische Chemie der ETH.

231. Komplexe XXVIII. Die Stabilität einiger Eisen(III)-Komplexe. Der Einfluss der Oxycyclohexylgruppe in Vergleich zu der Oxyäthylgruppe. Die Koordination der Aminogruppe an Fe^{III}

von G. Anderegg und G. Schwarzenbach.

(13. X. 55.)

A. Im Artikel XVII¹⁾ dieser Serie haben wir über die drei isomeren Diaminocyclohexan-tetraessigsäuren berichtet und dabei festgestellt, dass die Tetraessigsäure des 1,2-Diamonocyclohexans als Komplexbildner für Ca und Mg der üblichen Äthylendiamin-tetraessigsäure (ÄDTE) überlegen ist. Allein durch Angliederung einer Tetramethylenkette an die C-Atome des Äthylendiaminteils zu einem Sechsering kann also die Stabilität der Komplexe erhöht werden. Dass dies nicht nur für Ca und Mg zutrifft, ist dann in einer späteren Veröffentlichung gezeigt worden²⁾. Die Zunahme der Komplexstabilität, gemessen mit $\log K_{\text{MY}}$, ist bei Ba mit 0,23 Einheiten am kleinsten, beträgt aber durchschnittlich bei 25 Kationen 1,7 und erreicht beim Cd sogar 2,8 Einheiten. Das von der Fa. *Geigy AG.* (Basel) gefundene cyclische Produkt ist also der ÄDTE ganz allgemein wesentlich überlegen.

Für die komplexe Bindung des Ferrieisens haben sich, besonders für das alkalische Gebiet, Komplexe mit seitenständigen Hydroxylgruppen bewährt³⁾. Es war von Interesse zu erfahren, ob auch hier die Anfügung einer Tetramethylenkette zu einem C-Ring die Kom-

¹⁾ G. Schwarzenbach & H. Ackermann, *Helv.* **32**, 1682 (1949).

²⁾ G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg, *Helv.* **37**, 937 (1954).

³⁾ Vgl. z. B. P. E. Tozen & I. M. Kolthoff, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2061 (1955).