

SUMMARY.

Two otherwise identical complexing agents, carrying the groups $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ and $(\text{CH}_3)_3\overset{(+)}{\text{N}}-$ 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 bivalents 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. Komplexone 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-Diaminocyclohexans als Komplexbildner für Ca und Mg der üblichen Äthyldiamin-tetraessigsäure (ÄDTE) überlegen ist. Allein durch Angliederung einer Tetramethylenkette an die C-Atome des Äthyldiaminteils zu einem Sechsring 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 $\log K_{MY}$, 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.

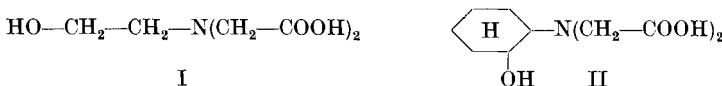
Für die komplexe Bindung des Ferrieisens haben sich, besonders für das alkalische Gebiet, Komplexone mit seitenständigen Hydroxylgruppen bewährt³⁾. Es war von Interesse zu erfahren, ob auch hier die Anfügung einer Tetramethylenkette zu einem C-Ring die Kom-

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).

plexstabilität erhöht. Wir haben deshalb die Substanzen I und II auf ihr Komplexbildungsvermögen untersucht:



Über I haben wir im Artikel XXVI berichtet¹⁾. Die Verbindung II ist uns von der Fa. *Geigy AG.* zur Verfügung gestellt worden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Bei der Untersuchung wurde im Prinzip so vorgegangen wie für die Eisenkomplexe der Nitrilotriessigsäure²⁾. Die Stabilität der Eisen(II)-Komplexe wurde wie üblich mit pH-Messungen erhalten (Neutralisationskurve, Überschusskurve, Äquivalentkurve)¹⁾. Dann wurden die Redoxpotentiale $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ in Gegenwart des Komplexbildners bei verschiedenen pH-Werten bestimmt und daraus die Stabilitätskonstanten der Eisen(III)-Komplexe berechnet. Als Grundlage dienten dabei die in der Publikation mit *Heller*²⁾ angegebenen Standardpotentiale von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sowie FeX^-/FeX . Schliesslich informierte die Neutralisationskurve eines äquimolekularen Gemisches von Eisen(III) mit dem Komplexbildner über die Hydroxokomplexe FeYOH und FeY(OH)_2^- , da der einfache Eisen(III)-Komplex dabei als Protonendonator gemäss der folgenden Gleichung neutralisiert wird:



Die Tab. 1 unterrichtet über die Resultate, wobei für die Anionen von I und II das Zeichen Z^{-2} verwendet wird.

Tabelle 1.

Komplexbildungskonstanten gültig für 20° und die ionale Stärke 0,1 (KCl).

Eisen(II)-Komplexe			Eisen(III)-Komplexe		
Komplexbildner	I	II	Komplexbildner	I	II
$\log K_{\text{MZ}}^{\text{M}}$	6,78	7,69	$\log K_{\text{MZ}}^{\text{M}}$	11,61	12,94
$\log K_{\text{MZ}_2}^{\text{Z}}$	3,22	3,0	$\log K_{\text{MZ}}^{\text{H}}$	2,46	2,43
			$\log K_{\text{MZOH}}^{\text{H}}$	5,70	5,95

Die Zahlen der ersten Zeile zeigen, dass auch hier wieder die beiden Komplexe des cyclischen Produktes stabiler sind als diejenigen der Oxyäthylverbindung. Der Unterschied beträgt beim zweiwertigen Eisen 0,9 und beim dreiwertigen 1,3 Einheiten. Sicherlich dient, wie im Artikel XXVI dieser Serie gezeigt worden ist, die alkoholische Hydroxylgruppe dem Metallkation als Ligand. Analog

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

²⁾ *G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv.* **34**, 1889 (1951).

wie bei der 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure bringt der Cyclohexanring bei II offenbar die vier Ligandatome des Anions Z^{-2} in eine für die Komplexbildung räumlich günstige Lage, so dass stabilere Komplexe resultieren.

Die Zahlen $\log K_{MZ}^H$ und $\log K_{MZOH}^H$ sind die beiden pK-Werte des Ferrikomplexes FeZ^+ als zweiprotonige Säure. In diesen Aciditätskonstanten unterscheiden sich die Komplexe von I und II nur unwesentlich voneinander. Das ist begreiflich, weil bei der Protonenabgabe ja die koordinativen Verhältnisse des Zentralatoms nicht verändert werden.

B. In derselben Weise wurde auch die Komplexbildung des Ferrieisens mit β -Aminoäthylimino-diessigsäure (III) untersucht und dabei die Ergebnisse der Tab. 2 erhalten:



Tabelle 2.

Bildungskonstanten der Fe^{III} -Komplexe von III bei 20° und $\mu = 0,1$ (KCl).

$\log K_{MZ}^M = 16,92$	$\log K_{MZ_2}^Z = 9,62$	$\log K_{MZ}^H = 3,88$	$\log K_{MZOH}^H = 7,61$
-------------------------	--------------------------	------------------------	--------------------------

Auffallend an diesen Zahlen ist einmal die hohe Stabilität des 1:1-Komplexes MZ^+ , welche zeigt, dass auch für das Ferrieisen der basische Stickstoff der Aminogruppe ein ausgezeichnetes Ligandatom ist, wesentlich besser als die alkoholische Hydroxylgruppe der Verbindung I. Das ist deshalb von Interesse, weil ja vom Fe^{III} sonst keine Amminkomplexe bekannt sind. Die Unmöglichkeit solche herzustellen wird aber offenbar lediglich durch die grosse Schwerlöslichkeit des Ferrihydroxydes bedingt. Beim Fe^{3+} scheinen sich besonders leicht μ -Hydroxobrücken zu bilden. Da wo solche nicht entstehen, wird aber basischer Stickstoff leicht angelagert, wie bei anderen Metallen.

Von Interesse sind ferner die beiden pK-Werte 3,88 und 7,61 des 1:1-Komplexes, weil sie wesentlich grösser sind als die entsprechenden Zahlen bei den Ferrikomplexen von I und II. Das deutet darauf hin, dass bei den letzteren Fällen das erste Proton ($FeZ^+ \rightarrow FeZOH$) der alkoholischen Hydroxylgruppe entstammt, während es sich beim Komplex von III natürlich nur um das Proton einer Wassermolekel der Hydrathülle handeln kann.

SUMMARY.

A. 2-Aminocyclohexanol-diacetic acid is a more powerful complexing agent than aminoethanol-diacetic acid.

B. NH_2 in a suitable position of the structure of a chelating agent raises the stability of the ferric complex to a large extent, demonstrating the tendency of Fe^{3+} to coordinate with basic nitrogen.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH.