

blanche contenant 39 mg d'azote peptidique, ce qui correspond à 195 mg de base libre d'Arg<sup>8</sup>-vasotocine. Un échantillon de cette poudre, séché au vide 8 h à 100° (perte de poids: 12%), donne l'analyse d'un diacétate. Le produit est homogène à l'électrophorèse:  $E_{2,8}^0 = 0,7$  His;  $E_{1,9}^0 = 0,95$  Try (révélation par ninhydrine, FOLIN, chlore et SAKAGUCHI). La détermination selon MOORE & STEIN<sup>37</sup>) des acides aminés présents, effectuée après hydrolyse totale (HCl 6N, 24 h à 110°, en l'absence d'oxygène), a fourni les résultats suivants<sup>38</sup>) exprimés en rapports moléculaires (entre parenthèses les résultats calculés): cystine 0,94 (1,00); Tyr 0,94 (1,00); Ile 1,04 (1,00); Glu 1,09 (1,00); Asp 1,11 (1,00); Pro 1,05 (1,00); Arg 0,96 (1,00); Gly 1,02 (1,00); NH<sub>3</sub> 3,34 (3,00).

C <sub>43</sub> H <sub>67</sub> O <sub>12</sub> N <sub>15</sub> S <sub>2</sub> (1050,3)	Calc. C 49,2	H 6,4	O 18,3	N 20,0	S 6,1%
C <sub>43</sub> H <sub>67</sub> O <sub>12</sub> N <sub>15</sub> S <sub>2</sub> ·2CH <sub>3</sub> COOH (1170,4)	„ „ 48,2	„ 6,5	„ 21,9	„ 18,0	„ 5,5%
	Tr. „ 48,5	„ 7,4	„ 22,2	„ 17,8	„ 5,7%

Activités biologiques, exprimées en unités internationales par mg de base libre: utérus isolé de Rat 115 (± 15); baisse de la pression sanguine du Coq 285 (± 40); pression interne de la glande mammaire du Lapin environ 210; pression sanguine du Rat 245 (± 15); inhibition de la diurèse du Rat 250 (± 35).

#### SUMMARY

Syntheses of arginine-vasopressin, arginine-vasotocin, and of their deoxy analogues, Phe<sup>2</sup>-arginine-vasopressin and Phe<sup>2</sup>-arginine-vasotocin, are described, in which a tosyl group is used for the transitory protection of the guanido group of the arginine residue. Absence of the phenolic hydroxyl group decreases the main biological activities, but in a lower extent than in the corresponding families of oxytocin and lysine-vasopressin.

Laboratoires de chimie pharmaceutique,  
SANDOZ SA., Bâle

<sup>37</sup>) ST. MOORE & W. H. STEIN, *J. biol. Chemistry* 192, 663 (1951); 211, 893 (1954).

<sup>38</sup>) Cette analyse a été effectuée par le Dr R. WEBER, de l'Institut de Chimie organique de l'Université, Bâle.

## 192. Pyridinderivate als Komplexbildner III. Komplexbildung des dreiwertigen Eisen-Ions mit 1,10-Phenanthrolin und $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl<sup>1)</sup>

von G. Anderegg

(6. VI. 62)

BLAU<sup>2)</sup>, der Entdecker von 1,10-Phenanthrolin, bemerkte schon vor ca. 60 Jahren, dass man zwei ganz verschieden gefärbte Verbindungen aus Phenanthrolin und dreiwertigem Eisen-Ion erhalten kann. Eine blaue Verbindung entsteht durch Oxydation

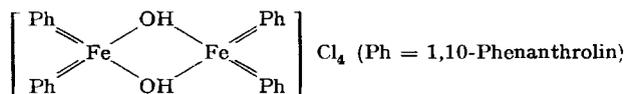
<sup>1)</sup> In der zweiten Publikation dieser Reihe (G. ANDEREGG, *Helv.* 43, 1530 (1960)) wurde irrtümlicherweise für die Stabilitätskonstante des zweiwertigen Eisen-Ions mit Dipicclinat  $\beta_2^{II}$  der Wert von  $10^{10,86}$  anstatt der richtige von  $10^{10,36}$  benützt. Vgl. G. ANDEREGG, *Helv.* 43, 414 (1960). Das durch diesen Wert berechnete  $\beta_2^{III}$  muss entsprechend korrigiert werden, d. h.  $10^{16,63}$  anstatt  $10^{17,13}$ . Zusätzlich sind in derselben Arbeit folgende Korrekturen zu berücksichtigen:

a) in Gl. 4:  $\sum_{r,s,t} s$  statt  $\sum_{r,s,t} r$       b) in Gl. 10:  $E_0$  statt  $E'_0$   
 c) in Gl. (12):  $s \log \frac{(\text{Ox}/c)^{1/r} c^{1/r}}{(1-\text{Ox}/c) c}$  statt  $s \log \frac{(\text{Ox}^{1/r})/c c^{1/r}}{1-\text{Ox}/c c}$

d) in Tab. 1:  $r = \infty$  statt  $r = 4$

<sup>2)</sup> F. BLAU, *Mh. Chem.* 19, 666 (1898).

des tiefroten Eisen(II)-trisphenanthrolin-Ions in saurem Medium und lässt sich als Perchlorat leicht isolieren. Die Analyse ergibt ein Metall-Ligand-Verhältnis von 1:3. Eine zweite gelbbraune Verbindung erhält man unmittelbar durch Zugabe von Phenanthrolin zu einer Lösung von z.B. Eisen(III)-chlorid. Aus konzentrierten Lösungen dieser Addukte erhielten erstmals WALDEN, HAMMETT & GAINES<sup>3)</sup> eine feste kristallisierte Substanz. Die chemische Analyse sowie das Verhalten des Präparates in Lösung entspricht nach den genannten Autoren der Formel:



Nach KUHN & WASSERMANN<sup>4)</sup> katalysiert der braune Komplex die Reduktion des dreiwertigen Eisen-Ions in Anwesenheit von 1,10-Phenanthrolin durch Wasserstoffperoxid. Diese Auffassung wurde von SIMON<sup>5)</sup>, der in acetonischer und ätherischer Lösung einen braunen Komplex der Formel  $\text{FePhCl}_3$  isolieren konnte, widerlegt. MANNING & HARVEY<sup>6)</sup> zeigten auf Grund spektrophotometrischer Messungen, dass der blaue Komplex langsam in den gelbbraunen übergeht. Diese Autoren er-

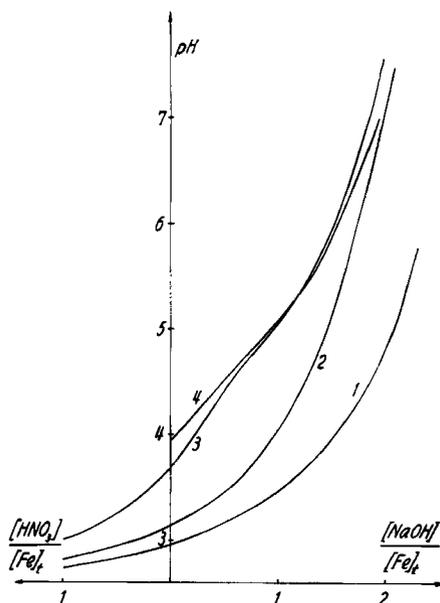


Fig. 1. Titrations von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  bei verschiedenen Phenanthrolinkonzentrationen

- |   |                                  |   |                                  |
|---|----------------------------------|---|----------------------------------|
| 1. $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ | $[\text{L}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ | 2. $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ | $[\text{L}]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ |
| 3. $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ | $[\text{L}]_t = 3 \cdot 10^{-3}$ | 4. siehe Text                                     |                                  |

<sup>3)</sup> G. H. WALDEN, L. P. HAMMETT & A. GAINES, *J. chem. Physics* **3**, 364 (1935); A. GAINES, L. P. HAMMETT & G. H. WALDEN, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1668 (1936).

<sup>4)</sup> R. KUHN & A. WASSERMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **503**, 203 (1933).

<sup>5)</sup> A. SIMON & H. KNAUER, *Z. Elektrochem.* **45**, 678 (1939).

<sup>6)</sup> A. E. HARVEY & D. L. MANNING, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4744 (1952).

hielten zusätzlich mit der Methode der kontinuierlichen Veränderungen für den braunen Komplex ein Verhältnis zwischen Metall-Ion und Ligand von 2:3.

Die verschiedenen sich widersprechenden Resultate der Untersuchungen über den gelbbraunen Komplex werden hier mit potentiometrischen Messungen geprüft. Die Komplexe zwischen  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl und dreiwertigem Eisen-Ion verhalten sich ganz analog und werden deshalb auch in die Untersuchung einbezogen. In beiden Fällen

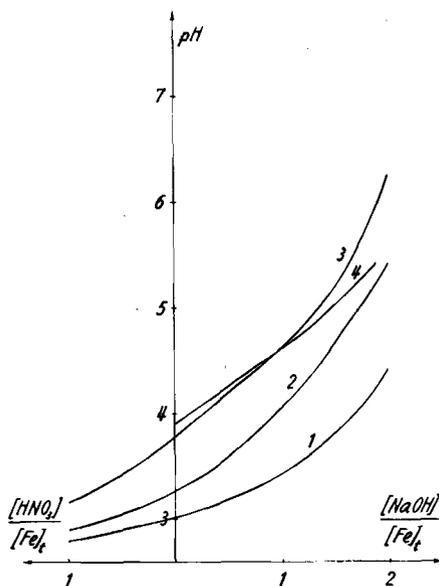


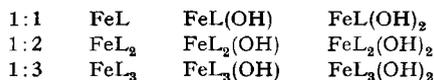
Fig. 2. Titrations von  $Fe^{III}$  bei verschiedenen  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridylkonzentrationen

- |   |   |
|---|---|
| 1. $[Fe^{III}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ $[L]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ | 2. $[Fe^{III}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ $[L]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ |
| 3. $[Fe^{III}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ $[L]_t = 3 \cdot 10^{-3}$ | 4. siehe Text   |

sind die Komplexe schwach, so dass sich die Hydrolyse des Metallions störend auswirkt. Nur bei genügendem Überschuss an Komplexbildner werden die Hydrolysenprodukte einigermaßen vernachlässigbar klein. Man beginnt dabei unter 1. mit der Diskussion der einfachen alkalimetrischen Titrationskurve des Metallions in Anwesenheit verschiedener Ligandkonzentrationen. Aus diesen Kurven wird die maximale Anzahl der gebundenen Hydroxyl-Ionen pro Metallatom ermittelt. Es werden zwei Hydroxyl-Ionen pro Eisenatom aufgenommen, und zwar in zwei getrennten Puffergebieten: das erste unterhalb pH 3, und das zweite oberhalb pH 4. Zudem kann man aus diesen Kurven die maximale Anzahl der gebundenen Liganden erhalten. Die Komplexbildung mit Phenanthrolin unterhalb pH 3,5 wird zusätzlich noch mittels Redoxmessungen untersucht (siehe 2.). Die erhaltenen Daten liefern den Polymerisationsgrad und die Stabilitätskonstante des in diesem pH-Bereich überwiegenden Komplexes. Oberhalb pH 4 werden die Gleichgewichte mit alkalimetrischen Titrations aufgeklärt. Diese sind unter 3. wiedergegeben. In analoger Weise werden unter 4. die Komplexe mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl erläutert. Einige magnetische und spektrophoto-

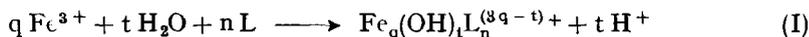
metrische Messungen sowie die Analyse einiger Präparate schliessen dann die in diesem Artikel beschriebenen Untersuchungen ab.

1. Es wurden alkalimetrische Neutralisationskurven von Lösungen aufgenommen, die dreiwertiges Eisennitrat und Ligand im Verhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 enthielten (s. Fig. 1 und 2). Bei allen drei Mischungen sind bis zum Sprung ca. 2 Mole Base pro Mol Eisen(III)-nitrat nötig. Man könnte dies mit der Annahme folgender Teilchen erklären:



Die angegebenen Formeln entsprechen natürlich nur dem stöchiometrischen Verhältnis der verschiedenen Partner; sie sagen aber nichts aus über den Polymerisationsgrad. Der Alkaliverbrauch pro Metall bleibt sowohl bei Veränderung der Totalkonzentration wie des Verhältnisses Eisen:Ligand unverändert. Diese Tatsachen lassen sich nur mit der Annahme einer sicherlich sehr begrenzten Anzahl Komplexe erklären. Unterhalb eines bestimmten Verhältnisses Metallion:Ligand wird dann ein Teil des hinzugefügten Liganden nicht mehr komplexgebunden. Dieser Teil bewirkt eine Veränderung der Titrationskurve der Mischung, wo Ligand und Metallion im richtigen Verhältnis für die Bildung des Komplexes mit der grössten Anzahl Ligandmolekeln sind, und zwar wie folgt:

a) das Puffergebiet der Komplexbildung nach der Reaktion<sup>7)</sup>:



wird zu tieferem pH verschoben, da die Zunahme von [L] eine Vergrösserung von [H] bewirkt;

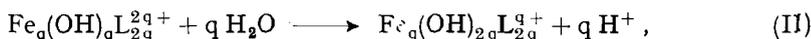
b) die nach (I) frei werdenden Wasserstoffionen können von dem nicht komplexgebundenen Liganden aufgenommen werden, falls die Reaktion (I) in einem tieferen pH-Gebiet verläuft als (II):



Die betrachteten Komplexbildner nehmen bei pH 4,95 (Phenanthrolin), bzw. 4,49 ( $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl) ein Proton auf, so dass man sicherlich mit der Protonierung des überschüssigen Liganden rechnen muss (siehe Fig. 1 und 2). Auf Grund dieser Überlegungen kann man leicht beweisen, dass bei Phenanthrolin die experimentellen Kurven, wenn man nur 1:1- und 1:2-Komplexe annimmt, verständlich werden. So erhält man z. B. aus der Addition der 1:2-Kurve und derjenigen des Phenanthrolinium-Ions für eine Mischung 1:3 die Kurve 4. Diese stimmt mit der experimentellen Kurve 3 ziemlich gut überein. Die kleinen Abweichungen am Anfang und am Ende der Kurve 4 sind sicherlich verständlich, wenn man bedenkt, dass die möglichen Komplexe bei der 1:2-Kurve im pH-Gebiet 3,5 bis 4 noch nicht vollständig gebildet sind und bei hohem pH infolge Mangels an überschüssigem Ligand bereits hydrolysieren. Der

<sup>7)</sup> Einzelheiten über Messanordnung und Berechnungsmethoden sind anderswo erschienen: G. ANDEREGG, *Helv.* 43, 1530 (1960). Es wurden aber in Übereinstimmung folgender Mitteilung von G. ANDEREGG - *Helv.* 45, 901 (1962) - die Indizes q, p, n anstelle von r, s, t benützt. Negative Werte für p entsprechen den Hydroxokomplexen:  $\text{M}_q\text{H}_p\text{L}_n = \text{M}_q\text{OH}_p\text{L}_n$ . Einfachheitshalber setzt man für die Hydroxokomplexe anstelle von -p den Index t:  $\text{M}_q(\text{OH})_t\text{L}_n$ , da doch t für solche Komplexe positiv ist.

Verlauf der Kurve bei der Titration der Mischung 1:3 mit Mineralsäure ist auch in Fig. 1 abgebildet. Nach der Zugabe von einem Mol Säure pro Mol Eisennitrat hat die Lösung schon das pH 3 erreicht, was  $[H^+] = 1 \cdot 10^{-3}$  entspricht, d. h. gleich viel wie die Säurezugabe, wodurch in der Mischung praktisch keine neue Reaktion aufzutreten ist. Wenn nur 1:2-Komplexe vorliegen bei pH 3 und Verhältnis 1:3, sitzt sicherlich ein Wasserstoff-Ion am nichtgebundenen Phenanthrolin: dieses kann nur durch eine partielle Hydrolyse des Eisen(III)-Komplexes, und zwar durch Verlust eines Wasserstoff-Ions pro Eisen-Atom geliefert werden, da in diesem Fall die Konzentration des nicht gebundenen Liganden und diejenige des Eisen(III)-Ions gleich gross sind. Unterhalb pH 3 hat sich deshalb eine Reaktion nach (I) mit  $q = t$  abgespielt. Es folgt dann mit der Laugenzugabe neben der Neutralisation des Phenanthrolinium-Ions die weitere Hydrolyse des Komplexes nach der Reaktion:



was in Übereinstimmung mit dem erhaltenen Alkaliverbrauch ist. Bei Dipyridyl sind die Komplexe schwächer, und eine Interpretation der experimentellen Kurve der Fig. 2 erscheint schwierig.

2. Zur Aufklärung der Gleichgewichte zwischen dreiwertigem Eisen-Ion und Phenanthrolin wurden ca. 20 Redox-titrationskurven aufgenommen<sup>7)</sup>. Die Lösungen enthielten anfänglich bekannte Mengen an dreiwertigem sowie zweiwertigem Eisennitrat und Phenanthrolin und werden mit Natriumhydrogencarbonat- oder Eisen(III)-nitrat-Lösung titriert. Bei anderen Gleichgewichtsgemischen veränderte man die Phenanthrolinkonzentration durch Verdünnung oder durch Zugabe festen Phenanthrolins, wobei jedesmal die ionale Stärke auf den richtigen Wert eingestellt wurde. Die Eisen(III)-nitrat-Titrierlösung enthält auch Phenanthrolin, so dass die Ligandkonzentration während der Titration praktisch konstant blieb. Alle Lösungen wiesen einen Überschuss an Phenanthrolin auf, wodurch das zweiwertige Eisen-Ion praktisch nur als Komplexion  $FePh_3^{2+}$  vorlag. Dieses Teilchen sowie die Komplexe des dreiwertigen Eisens sind in Lösung beständig, und deshalb wurden keine besonderen Massnahmen z. B. bezüglich Oxydierbarkeit oder Reduzierbarkeit bei der Durchführung der Titrationsen getroffen. Das Potential an der Platinelektrode stellt sich sehr langsam ein: bei jedem experimentellen Punkt dauerte es durchschnittlich 1 Stunde, bis das Potential einen konstanten Wert erreicht hatte. Dies ist offenbar auf die Robustheit des Phenanthrolinkomplexes mit zweiwertigem Eisen zurückzuführen. Oberhalb pH 4 sind die Messungen nicht genügend reproduzierbar. Die erhaltenen Resultate wurden dann durch geeignete Wahl der drei Indizes  $q, p, n$  der möglichen Komplexe  $Fe_q H_p L_n$ <sup>7)</sup> des dreiwertigen Eisen-Ions interpretiert. Das gemessene Potential  $E$  ist, wenn nur Komplexe gleichen Polymerisationsgrades vorliegen, mit den unbekanntenen Stabilitätskonstanten der Form  $\beta_{qpn}^{III}$ :

$$\beta_{qpn}^{III} = \frac{[Fe_q H_p L_n]}{[Fe]^q [H]^p [L]^n} \quad (1)$$

durch folgende Beziehung:

$$E = E_0 + s \log \frac{([Fe^{III}]_t)^{1/q} \beta_3^{II} [L]^3}{[Fe^{II}]_t \left( q \sum_{p,n} \beta_{qpn}^{III} [L]^n [H]^p \right)^{1/s}} \quad (2)$$

verknüpft. Die potentiometrischen Titrations derselben Lösung, bei verschiedenem pH zwischen 2,5 und 3,8 mit dreiwertigen Eisen-Ionen als Masslösung ergeben, wie in Fig. 3 ersichtlich ist, immer die gleiche Kurve. Die Form der Kurve bei Verdoppelung

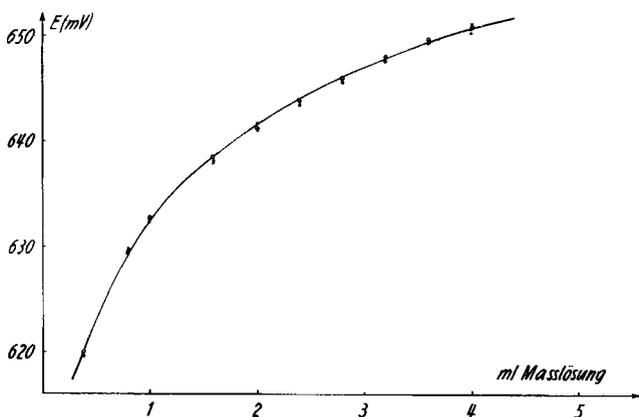


Fig. 3. Titration von  $Fe^{II}$  bei verschiedenem pH, bei  $[L]_t = 1,3 \cdot 10^{-2}$  mit  $0,1M Fe(NO_3)_3 + 0,2M$  Phenanthrolin  
 o pH = 3,60      × pH = 3,30      · pH = 2,60

der totalen Eisen(III)-Konzentration entspricht <sup>7)</sup> einem konstanten Polymerisationsgrad. Bei allen drei Kurven ändern sich bei gleicher Eisen(III)-Zugabe nur die Konzentrationen  $[L]$  und  $[H]$ , so dass für die Konstanz von  $E$  das Verhältnis (3) notwendigerweise konstant bleiben soll:

$$[L]^3 / ([L]^n [H]^p)^{1/q} \quad (3)$$

In (3) wird dann die Konzentration des freien Liganden ersetzt durch die totale Konzentration des nicht gebundenen Liganden  $[L]_t$ , und zwar mit Hilfe der Beziehung:

$$[L]_t = [L] + [HL] \approx [L] [H] 10^{4,95} \quad (4)$$

$$([HL]/[H] [L] = 10^{4,95}),$$

da in dem betrachteten pH-Bereich der überschüssige Ligand praktisch in der protonierten Form vorliegt.  $[L]_t$  wird aber bei diesen Messungen konstant gehalten, so dass (3) in die folgende Beziehung übergeht:

$$[H]^3 [H]^{(p-n)/q} = \text{konst.} \quad (5)$$

oder in logarithmischer Form:

$$\left(3 + \frac{p-n}{q}\right) \log H = \text{konst.} \quad (6)$$

Für konstante  $q$ ,  $p$ ,  $n$  ergibt Gleichung (6) in Anbetracht der Variabilität von  $[H]$ :

$$3 + \frac{p-n}{q} = 0. \quad (7)$$

Die alkalimetrischen Titrationskurven des dreiwertigen Eisen-Ions in Anwesenheit von überschüssigem Ligand wurden bereits mit der Annahme erklärt, dass bis ca. pH 4 pro Eisen-Atom durch Hydrolyse nur ein Wasserstoff-Ion nach (I) entsteht, d. h.  $t/q = -p/q = 1$ . Gleichung (7) wird dann:

$$2 = n/q . \quad (8)$$

Das heisst also, dass das Verhältnis von Metallion zu Phenanthrolinmolekeln wie 1:2 ist. Das Verhältnis  $n/q$  wurde mit potentiometrischen Messungen in Lösungen bei konstantem pH gleicher Kozenetration der Eisen-Ionen (beider Oxydationsstufen) und verschiedenen Ligandkonzentrationen genau geprüft. Für Komplexe entsprechend  $q = 1, 2, 3$ ;  $n = 1, 2, \dots, 6$  wird zuerst unter Annahme, dass nur ein Komplex vorliegt, die Konzentration des gebundenen Liganden ermittelt. Die Berechnungen sind einfach, da das dreiwertige Eisen-Ion praktisch vollständig im Komplex vorliegt. Aus diesen Rechnungen lässt sich dann auch die Konzentration des nicht gebundenen Liganden für gegebene  $q$  und  $n$  bestimmen. Endlich trägt man graphisch das Potential  $E$  gegen den Logarithmus der Konzentration des freien Phenanthrolins auf. Für richtige  $q$  und  $n$  müssen die Messpunkte bei Gültigkeit von (2) auf einer Geraden mit der Neigung:

$$\frac{\partial E}{\partial \log L} = s \left( 3 - \frac{n}{q} \right) \quad (9)$$

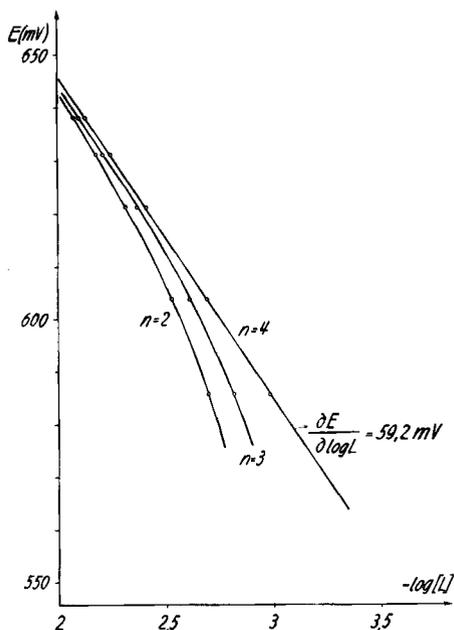


Fig. 4. Graphische Darstellung der Messungen bei verschiedener Ligand-Konzentration für  $q = 2$  pH = 2,85

liegen. Zwar sind auch für verschiedene  $n/q$  Wertepaare die Punkte im angegebenen Koordinatensystem auf einer Geraden, aber nur diejenige mit  $n/q = 2$  weist die richtige Neigung auf (siehe Fig. 4). Da  $q$  den Wert 2 annimmt, erhält man für  $n$  4. Die

Indices  $q$ ,  $p$ ,  $n$  sind jetzt bekannt und ermöglichen die Berechnung der Stabilitätskonstante  $\beta_{2,-2,4}^{\text{III}}$ . Zu diesem Zweck benützt man auch die Stabilitätskonstante  $\beta_3^{\text{II}}$ , die in (2) erscheint. Sie wurde spektrophotometrisch ermittelt und beträgt  $10^{21.30}$ .

Aus dem bekannten Überschuss von Phenanthrolin  $[L]_t$  und pH berechnet man zuerst die Konzentration des freien Liganden:

$$[L] = \frac{[L]_t}{1 + [H] 10^{4.95}} \quad (10)$$

Diese setzt man in folgender Gleichung ein:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{\text{II}}]_t / \beta_3^{\text{II}} [L]^3, \quad (11)$$

womit die Konzentration des freien zweiwertigen Eisen-Ions bekannt wird. Das gemessene Potential  $E$  liefert mit  $[\text{Fe}^{2+}]$ :

$$E = E_0 + s \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \quad (12)$$

die Konzentration des freien dreiwertigen Eisen-Ions, die man dann zur Berechnung von  $\beta_{2,-2,4}^{\text{III}}$ :

$$\beta_{2,-2,4}^{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{L}_4]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{H}]^{-2} [L]^4} = \frac{([\text{Fe}^{\text{III}}]_t - [\text{Fe}^{3+}]) / 2}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{H}]^{-2} [L]^4} \quad (13)$$

zusammen mit  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t$ ,  $[\text{H}]$  und  $[L]$  benötigt. Als Mittelwert für  $\beta_{2,-2,4}^{\text{III}}$  ergibt sich dann  $\log \beta_{2,-2,4}^{\text{III}} = 23.5$ . Neben dem Komplex  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{Ph}_4$  wurde bei den Messpunkten mit kleinerem Eisen(III)-Gehalt auch das Monomere  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Ph}_2$  in den Berechnungen berücksichtigt, wie das auch bei der Komplexbildung mit Picolinsäure<sup>7)</sup> geschah. Die aus den verschiedenen Messungen erhaltenen  $\beta_{1,-1,2}^{\text{III}}$  sind nicht genügend konstant. Es gibt sogar Titrations von Lösungen, wo der Gehalt an dreiwertigem Eisen zwischen  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  Mol/l liegt, bei denen die Potentialänderung bei Verdoppelung von  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t$  genau beschrieben werden kann auf Grund eines Dimeren.

Zur endgültigen Abklärung der Frage, ob wirklich auch monomere Komplexe in den Gleichgewichtsgemischen vorliegen, wurde eine neue Reihe von Titrations durchgeföhrt, und zwar wurden Lösungen von äquimolaren  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen, die einen grossen Überschuss von Phenanthrolin enthielten, mit Natriumhydrogencarbonat titriert. Dabei wurde das sogenannte Mittelpunktpotential  $E_M$  als Funktion

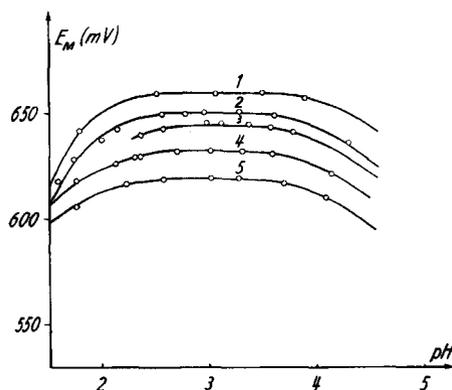


Fig. 5. Titration von äquimolaren Mengen des dreiwertigen und des zweiwertigen Eisens in Anwesenheit eines  $1 \cdot 10^{-2}$  M Phenanthrolinüberschusses

1.  $[\text{Fe}^{\text{II}}]_t = [\text{Fe}^{\text{III}}]_t = c = 1 \cdot 10^{-4}$ ; 2.  $c = 2 \cdot 10^{-4}$ ; 3.  $c = 3 \cdot 10^{-4}$ ; 4.  $c = 1 \cdot 10^{-3}$ ; 5.  $c = 2 \cdot 10^{-3}$

des pH erhalten. In Fig. 5 sind die Resultate ersichtlich. Zur Interpretation dieser Kurven wird folgende Formel herangezogen<sup>7)</sup>:

$$E_M = E_0 + s \log \frac{1 + \beta_1^{II} [L] + \beta_1^{II} [L]^2 + \beta_3^{II} [L]^3}{q \left( \sum_{p,n} \beta_{qp,n}^{III} [L]^n [H]^p \right)^{1/q}} + s \log (0,5 c)^{(1-q)/q}, \quad (14)$$

welche die Abhängigkeit des gemessenen  $E_M$  von der Ligandkonzentration  $[L]$ , der Wasserstoffionenkonzentration  $[H]$  und der totalen Eisen-Konzentration  $c$  ergibt. Bei der Auswertung der Resultate beschränkt man sich vorerst auf das pH-Intervall 2,5 bis 3,5, wo das Potential  $E_M$  nur von  $c$  abhängig ist, wie in Fig. 5 ersichtlich. Bei Annahme, dass nur monomere Komplexe vorliegen, erhält man aus (10) und (4):

$$E_M = E_0 + s \log \frac{\beta_3^{II} [L]^3}{\beta_{1,-1,2}^{III} [L]^2 [H]^{-1}} = E_0 + s \log \frac{\beta_3^{II}}{\beta_{1,-1,2}^{III}} 10^{4,95} [L]_t. \quad (15)$$

Aus dieser Gleichung ist sofort ersichtlich, wie das Potential  $E_M$  für  $q = 1$  im betrachteten pH-Bereich unabhängig von der totalen Konzentration  $c$  konstant sein soll. Aus der Fig. 5 ersieht man aber, dass selbst für Konzentrationen  $c$  in der Grössenordnung von  $10^{-4}$  eine Konzentrationsänderung von einer Potentialverschiebung begleitet ist. Die Beziehung (10) ergibt für  $q = 2$ :

$$E_M = E_0 + s \log \frac{\beta_3^{II} 10^{4,95} [L]_t}{(\beta_{2,-2,4}^{III})^{1/2}} + s \log c^{-1/2}. \quad (16)$$

Bei einer Änderung der Konzentration  $c$  um den Faktor  $a$  erhält man dann, weil die ersten zwei Summanden in (16) konstant bleiben, eine Potentialverschiebung  $\Delta E_M$  von

$$\Delta E_M = -29,08 \log a. \quad (17)$$

Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen in Fig. 5 dargestellt. Sogar bei stark verdünnten Lösungen zeigen die Kurven eine Verschiebung von  $E_M$ , die man nur mit dem Vorhandensein von dimeren Teilchen erklären kann. Ein Gemisch der beiden Polymerisationsstufen mit  $q = 1$  und 2 ist deshalb ausgeschlossen. Aus diesen Kurven wurde wiederum die Konstante  $\beta_{2,-2,4}^{III}$  in befriedigender Übereinstimmung mit den schon erhaltenen Zahlen ermittelt.

Zur Prüfung der Konstante  $\beta_{2,-2,4}^{III}$  werden dann die Kurven in Fig. 5 zurückgerechnet, indem man auf Grund der stöchiometrischen Beziehung bei einem gegebenen pH in (12) die berechnete Konzentration  $[\text{Fe}^{2+}]$  und  $[\text{Fe}^{3+}]$  einsetzte. Man bekommt übereinstimmende Resultate für Lösungen mit einem pH zwischen 2,5 und 3,5. Die berechnete Kurve liegt für pH-Werte kleiner als 2,5 oberhalb der gemessenen Potentiale. Die mit Gl. (11) berechnete Konzentration des freien zweiwertigen Eisen-Ions, die man in der Beziehung (12) zur Berechnung des Potentials benützt, ist sicherlich richtig. Die Unstimmigkeit liegt offensichtlich bei der berechneten Konzentration  $\text{Fe}^{3+}$ . Diese müsste kleiner sein, um den richtigen Kurvenverlauf wiederzugeben. Dies lässt sich leicht verstehen, falls der Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{Ph}_4]^{4+}$  nicht unmittelbar in die einzelnen Ionen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{OH}^-$ , und in Ph, dissoziiert, sondern die Zwischenstufen  $\text{FePh}$  und  $\text{FePh}_2$  auftreten. Die Konzentration des freien dreiwertigen Eisen-Ions bleibt dabei bis pH = 1 immer so klein, dass die Eisenhydroxokomplexe der Form  $\text{Fe}_q(\text{OH})_t$  nicht berücksichtigt werden müssen. Mit einem Näherungsverfahren erhält man die folgenden Stabilitätskonstanten:

$$\frac{[\text{FePh}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ph}]} = 10^{6,5}; \quad \frac{[\text{FePh}_2^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ph}]^2} = 10^{11,4}.$$

Die Konzentration des nicht protonierten Phenanthrolins ist oberhalb pH 3,5 nicht mehr vernachlässigbar gegenüber  $[L]_0$ , und deshalb wird an Stelle der Vereinfachung (4) die Beziehung (10) in (14) eingesetzt. Die neue Gleichung (16), die man dann für  $E_M$  erhält, hat im zweiten Summanden ein pH-abhängiges Glied, und zwar so, dass  $E_M$  mit zunehmendem pH in Übereinstimmung mit den Messresultaten kleiner wird. Leider stellt sich oberhalb pH 4 das Gleichgewicht sehr langsam ein, so dass man auf eine Ausdehnung der Messungen in diesem Bereich verzichtet hat. Sehr wahrscheinlich ist dafür das zweiwertige Eisen-Ion verantwortlich. Das pH einer Mischung von dreiwertigem Eisen und Phenanthrolin stellt sich nämlich im pH-Intervall 4 bis 7 sehr rasch ein, so dass die alkalimetrischen Messungen in diesem Gebiet ohne weiteres ausgeführt werden können.

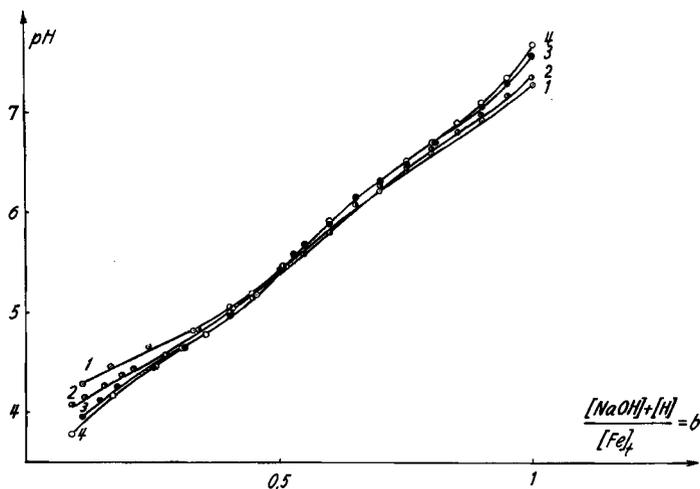


Fig. 6. Titration des Komplexions  $[Fe_2O(Ph)_4(H_2O)_2]^{4+}$  mit 0,1M NaOH

1.  $[Fe^{III}]_t = 0,5 \cdot 10^{-3}$ ; 2.  $[Fe^{III}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ ; 3.  $[Fe^{III}]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ ; 4.  $[Fe^{III}]_t = 4 \cdot 10^{-3}$

3. Das Komplexion  $[Fe_2(OH)_2Ph_4]^{4+}$  verliert, wie unter 1. angegeben, noch zwei Protonen. Diese Reaktion kann im Prinzip auch von einer weiteren Polymerisation begleitet sein. Nur durch die Aufnahme einer Serie von Titrations des Komplexions bei verschiedenen Konzentrationen lässt sich diese zweite Möglichkeit ausschalten. Fig. 6 enthält eine Reihe dieser Titrationskurven. Wie man sieht, wird das Puffergebiet bei einer Konzentrationsänderung nicht verschoben. Es handelt sich also um eine einfache Neutralisation. Die Kurven fallen nicht genügend zusammen; die Gründe dafür wurden schon unter 1. (Kurve mit Verhältnis 1:2) besprochen. Die Titrations von Lösungen mit einer höheren Metallkonzentration ergeben Kurven, die dem Verlauf der Neutralisation:



(wobei  $H_2A$  das Komplexion bedeutet) besser entsprechen, da diese Mischungen einen kleineren Prozentsatz des freien Metallions und des freien Liganden aufweisen. Die richtige Kurve erhält man aus Lösungen mit einem Ligand-Überschuss, wenn man eine entsprechende Korrektur für die Neutralisation des Phenanthrolium-Ions vor-

nimmt. Die Kurve besitzt bei  $([\text{NaOH}] + [\text{H}])/[\text{Fe}]_t = 0,5$  einen kleinen Sprung, was die Formulierung des Eisen(III)-Komplexes als Dimeres bestätigt. Da bei dieser Neutralisation  $([\text{NaOH}] + [\text{H}])/[\text{Fe}]_t = b$  den maximalen Wert 1 einnimmt, entspricht die Titrationskurve dem Verlust eines Wasserstoffions pro Eisen-Atom. Folglich werden  $q$  Wasserstoffionen des Komplexions mit Polymerisationsgrad  $q$  bei der Titration neutralisiert. Falls der Komplex monomer ist, verläuft die Kurve zwischen  $b = 0$  und 1 wie bei der einfachen Neutralisation einer 1-protonigen Säure, d. h. sie erfährt einen pH-Unterschied zwischen  $b = 0,25$  und  $b = 0,5$  von 0,477 pH-Einheiten und ihre Tangente erreicht bei  $a = 0,5$  ein Minimum. Diese Forderungen werden von der Kurve, dargestellt in Fig. 6, nicht erfüllt, so dass  $q$  grösser als 1 sein muss. Die Möglichkeit eines trimeren Komplexes fällt sofort ausser Betracht, da in diesem Falle die eventuellen Sprünge bei  $b = 0,333$  oder 0,666, und nicht bei  $b = 0,5$ , auftreten sollten. Die Redox titrationen, in Fig. 3 abgebildet, zeigen auf Grund der Potentialänderung bei der Verdoppelung der Eisen(III)-Konzentration ( $E = 8,5$  mV) andererseits deutlich, dass das Komplexion einen kleineren Polymerisationsgrad als 3 besitzt, wodurch  $q$  nur den Wert 2 haben kann. Die Auswertung der Titrationskurve ergibt für die zwei Basizitätskonstanten:

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}][\text{HA}]} = 10^{4,4}; \quad \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}][\text{A}]} = 10^{6,5}.$$

4.  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl bildet mit dem dreiwertigen Eisen-Ion einen analogen Komplex der Form  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{L}_4]^{4+}$ . Die Berechnungen auf Grund der verschiedenen Titrationen bestätigen, wie z. B. in Tabelle 1 ersichtlich ist, diese Annahme.

Zur Auswertung der Zahlen der Tabelle 1 geht man davon aus, dass bei  $\text{pH} = 4,07$  die Konzentration der Wasserstoffionen  $10^{-4,07}$  beträgt und dass bei dem gewählten grossen Überschuss an Komplexbildner die Konzentration des freien Liganden gemäss der analogen Gleichung von (10):

$$[\text{L}] = \frac{[\text{L}]_t}{1 + [\text{H}] 10^{4,49}} \quad (18)$$

gleich  $10^{-2,56}$  wird. Mit diesen Zahlen berechnet man nun mit (11) die Konzentration des freien zweiwertigen Eisen-Ions. Für die Bruttostabilitätskonstante des Eisen(II)-Trisphenanthrolin-Komplexes  $\beta_3^{\text{II}}$  setzt man den aus spektrophotometrischen Messungen ermittelten Wert  $10^{17,45}$ .

Die weiteren Berechnungen mit (12) und (13) wurden bereits unter 2. am Fall von Phenanthrolin als Ligand beschrieben. In der zweiten Kolonne ist die Zeit vom Beginn der Titration zur

Tabelle 1. *Titration von 100 ml einer 0,001M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Anwesenheit von 0,013M  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl mit 0,1M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  + 0,2M  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Lösung bei pH 4,07*

ml Massl.	Min.	$E$	$E - E_0$	$-\log[\text{Fe}^{3+}]$	$-\log[\text{Fe}^{\text{III}}]_t$	$\log \beta_{2,-2,4}^{\text{III}}$
0,4	60	623,5	220,6	8,97	3,40	16,34
0,8	110	633,5	230,6	8,80	3,10	16,30
1,0	190	636,6	233,7	8,75	3,00	16,30
1,6	230	642,3	239,4	8,65	2,81	16,29
2,0	285	644,9	242,0	8,61	2,71	16,31
2,4	340	647,4	244,5	8,57	2,63	16,31
2,8	380	649,6	246,7	8,53	2,56	16,30
3,2	410	651,4	248,5	8,50	2,51	16,29
3,6	445	653,0	250,1	8,47	2,46	16,28
4,0	475	654,5	251,6	8,44	2,41	16,28

Erreichung eines konstanten Potentials bei der betreffenden Eisen(III)-nitrat-Zugabe aufgeführt. Der kleine Gang von  $\beta_{2,-2,4}^{\text{III}}$  kann sowohl auf den experimentellen Fehler als auch auf monomere Komplexe zurückgeführt werden.

Um die Anwesenheit von mononuklearen Assoziaten zu prüfen, wurden auch Titrations durchgeföhrt, bei denen die Konzentration der Masslösung ein Zehntel der bereits ausgeführten Titrations betrug. Bei der Auswertung wurde zuerst angenommen, dass nur Dimere vorliegen. Wie Tabelle 2 zeigt, besitzt  $\beta_{2,-2,4}^{\text{III}}$  einen Wert in Übereinstimmung mit den Resultaten der Tabelle 1, sofern man von dem deutlichen Gang absieht. Die Stabilität des dimeren Komplexes ist wesentlich geringer als die des entsprechenden Komplexes mit Phenanthrolin, wodurch unterhalb pH 2,5 selbst in Lösungen mit grossem Ligand-Gehalt die Hydrolyse des dreiwertigen Eisen-Ions nicht mehr verhindert werden kann. Das pH-Gebiet, in dem praktisch nur der Komplex  $[\text{Fe}_2](\text{OH})_2\text{L}_4^{4+}$  erscheint, ist deshalb sehr klein. Wenn man mit Hilfe des angegebenen Rechenschemas die Titrationskurven unterhalb pH 2,5 analysiert, erhält man für  $\beta_{2,-2,4}^{\text{III}}$  keinen konstanten Wert. Die einzelnen Resultate der verschiedenen Messpunkte zeigen sogar einen Gang wie z. B. folgende Zahlen: 16,62; 16,60; 16,58; 16,56; 16,54; 16,53; 16,51; 16,49; 16,45; 16,44; 16,43; 16,41 (aus einer Titration mit den gleichen Konzentrationen wie in Tabelle 1 und pH = 2,48). Die analogen Titrations mit Natriumhydrogencarbonat (in Fig. 7 abgebildet) unterscheiden sich darum wesentlich von denen mit Phenanthrolin.

Tabelle 2. Titration von 100 ml einer 0,001M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Anwesenheit von 0,013M  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl mit einer 0,01M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0,02\text{M}$   $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Lösung bei pH 3,21

ml Massl.	Min.	E	E - E <sub>0</sub>	-log [Fe <sup>3+</sup> ]	-log [Fe <sup>III</sup> ] <sub>t</sub>	log $\beta_{2,-2,4}^{\text{III}}$
0,6	70	607,3	204,4	7,03	4,22	16,32
0,8	95	611,2	208,3	6,97	4,10	16,32
1,0	150	614,4	211,5	6,91	4,00	16,30
1,2	195	617,1	214,2	6,86	3,93	16,27
1,6	240	621,0	218,1	6,80	3,81	16,27
2,0	260	624,0	221,1	6,75	3,71	16,27
2,4	295	624,5	223,6	6,70	3,63	16,25
2,8	325	628,6	225,7	6,67	3,56	16,23
3,2	355	630,3	227,4	6,64	3,51	16,25
3,6	385	631,8	228,9	6,61	3,46	16,24
4,0	415	633,2	230,3	6,59	3,41	16,25
4,4	440	634,5	231,6	6,57	3,38	16,24

Trotzdem kann man auf Grund dieser Titrations auf die alleinige Anwesenheit von Dimeren schliessen, weil dadurch die Verschiebung des Potentials auch in sehr verdünnten Lösungen erklärlich ist. Die Kurven erlauben zusätzlich die Berechnung der Konstante  $\beta_{2,-2,4}^{\text{III}}$ , und zwar durch Einsetzen des Potentials [H], [L] und c in Gleichung (14). Man erhält in Übereinstimmung mit den Resultaten der Tabelle 1 und 2:

$$\beta_{2,-2,4}^{\text{III}} = 10^{16,29}.$$

In Fig 7 sind auch die mit der ermittelten Konstanten berechneten Kurven dargestellt. Sie liegen gegenüber den experimentellen Kurven im pH-Bereich 1,8–2,5 um maximal 10 mV höher, d. h. die berechnete Konzentration des freien dreiwertigen

Eisen-Ions stimmt mit der gemessenen bis ca. 0,17 logarithmische Einheiten nicht überein. Diese Tatsache ist wahrscheinlich auf die Hydrolyse des Metallions zurückzuführen, da in diesem pH-Intervall ein merkbarer Bruchteil von  $[\text{Fe(III)}]_t$  als Hydroxokomplex vorliegt. In der Berechnung wurde diese Erscheinung mit der von HEDSTRÖM<sup>8)</sup> bestimmten Konstante berücksichtigt. (Diese Werte wurden zwar in einem andern Medium und nicht bei derselben Temperatur bestimmt.) Für eine genaue Berechnung wären die Konstanten bei den vorliegend gewählten Bedingungen

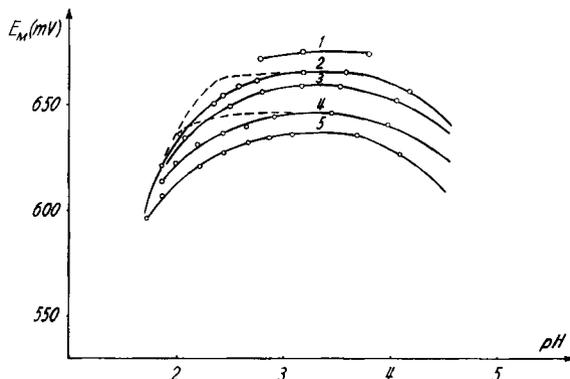


Fig. 7. Titration von äquimolaren Mengen des dreiwertigen und des zweiwertigen Eisens in Anwesenheit eines  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Überschusses mit Natriumhydrogencarbonat

1.  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = [\text{Fe}^{\text{II}}]_t = c = 1 \cdot 10^{-4}$ ; 2.  $c = 2 \cdot 10^{-4}$ ; 3.  $c = 4 \cdot 10^{-4}$ ; 4.  $c = 1 \cdot 10^{-3}$ ; 5.  $c = 2 \cdot 10^{-3}$   
Die zwei berechneten Kurven sind gestrichelt abgebildet.

( $\mu = 0,1$  ( $\text{NaNO}_3$ ),  $t = 20$ ) nötig. In Ermangelung derselben können auch keine Angaben über die Stabilität der 1:1- und 1:2-Komplexe des  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyls mit dreiwertigem Eisen-Ion (vgl. bei Phenanthrolin unter 2.) gemacht werden. Wie bei Phenanthrolin verliert das Komplexion  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{L}_4]^{4+}$  oberhalb pH 4 stufenweise zwei Protonen ( $\text{pK} = 4,4$  und 6). Für die Messung dieser Gleichgewichte ist ein grosser Überschuss des Liganden nötig, da sonst die Zersetzung des Komplexes durch Hydrolyse beginnt.

5. Eine Untersuchung der spektrophotometrischen und magnetischen Eigenschaften der beschriebenen Komplexe schien uns für eine Interpretation der Resultate sehr nützlich. Aus spektrophotometrischen Aufnahmen der Absorption der Komplexe zwischen dem dreiwertigen Eisen-Ion und Phenanthrolin im sichtbaren Bereich erkennt man unterhalb  $450 \text{ m}\mu$  das Auftreten einer sehr breiten Bande, die von derjenigen des Phenanthrolinium-Ions<sup>9)</sup> stark überlappt wird. Zwar lässt sich ein Maximum bei  $340 \text{ m}\mu$  erkennen, wie man bereits bei andern Komplexen mit einer doppelten OH-Brücke gefunden hat<sup>7)</sup>, doch können diese Messungen, sowie die mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl als Ligand für eine genaue Aufklärung der Gleichgewichte nicht berücksichtigt werden. Zusätzlich wurden IR.-Spektren einiger Salze des Eisen(III)-phenanthrolin-Komplexes (Herstellung und Analyse unter 6.) aufgenommen. Neben den erwarteten Absorptionsbanden für Phenanthrolinkomplexe und für die Anionen zeigen alle drei –

<sup>8)</sup> B. O. HEDSTRÖM, Arkiv Kemi 6, 1 (1953).

<sup>9)</sup> R. NÄSÄNEN & E. UUSITALO, Suom. Kem. B 29, 11 (1956).

Sulfat, Nitrat und Chlorid – bei  $850\text{ cm}^{-1}$  eine breitere Bande als die der gewöhnlichen Phenanthrolinkomplexe<sup>10)</sup>. Nach EARNSHAW & LEWIS<sup>11)</sup> kann die Bande bei  $850\text{ cm}^{-1}$  einer Fe–O–Fe-Bindung zugeordnet werden.

Die magnetischen Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die verwendeten Lösungen wurden dabei so hergestellt, dass das Metallion praktisch nur als Komplexion  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{L}_4]^{4+}$  vorliegt.

Tabelle 3. *Magnetisches Moment des Eisen-Ions in BM für einige Komplexe in Lösung des Typus  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{L}_4\text{X}_4$ , bei  $20^\circ$* <sup>12)</sup>

Ligand	Anion = X	$\mu$ in BM
Ph	$\text{NO}_3$	1,79
Ph	Cl	1,76
Dipy	$\text{NO}_3$	1,81
Dipy	Cl	1,82

Das kleine magnetische Moment, verglichen mit demjenigen des dreiwertigen Eisen-Ions, beweist die Beteiligung von *d*-Elektronen an der Bindung zwischen den zwei Metallionen und dem Sauerstoff.

6. Nach der Angabe von GAINES, HAMMETT & WALDEN<sup>3)</sup> wurde das Chlorid des Komplexions  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{PH}_4]^{4+}$  hergestellt. In analoger Weise erhält man das Nitrat und das Sulfat.

*Analysenresultate*<sup>13)</sup>:

a) *Nitrat*  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{O}_{13}\text{N}_{12}\text{Fe}_2$  Ber. C 52,59 H 2,92 N 15,34 Fe 10,2%  
Gef. „ 52,70 „ 3,13 „ 15,61 „ 9,58%

Neben diesen Resultaten der Mikroanalyse wurden Phenanthrolin und Eisen spektrophotometrisch bestimmt:

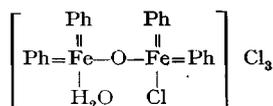
Ber. Fe 10,20 Ph 76,7% Gef. Fe 10,18 Ph 76,5%

b) *Sulfat*  $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_{16}\text{N}_8\text{S}_2\text{Fe}_2$  Ber. C 54,91 H 3,24 N 10,87 Fe 10,61%  
Gef. „ 54,90 „ 3,30 „ 11,00 „ 10,59%

Spektrophotometrisch: Ber. Fe 10,61 Ph 80,01% Gef. Fe 10,51 Ph 79,85%

c) *Chlorid*  $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Fe}_2$  Ber. Fe 11,06 Ph 71,5 Cl 14,05%  
Gef. „ 11,07 „ 70,9 „ 14,4%

7. Die folgende Formulierung von EARNSHAW & LEWIS<sup>11)</sup> für den Eisen(III)-Phenanthrolinkomplex:



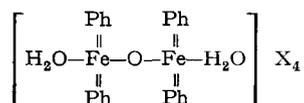
<sup>10)</sup> A. A. SCHILT & R. C. TAYLOR, J. inorg. nucl. Chemistry 9, 211 (1959).

<sup>11)</sup> A. EARNSHAW & J. LEWIS, J. chem. Soc. 1967, 396; siehe auch: C. G. BARACLOUGH, J. LEWIS & R. NYHOLM, *ibid.* 1959, 3552.

<sup>12)</sup> Die magnetischen Messungen wurden freundlicherweise von A. VON ZELEWSKY ausgeführt.

<sup>13)</sup> Die angegebenen Formeln entsprechen nicht der unter 7. vorgeschlagenen Formulierung. Die Abweichung kann aber nur darin bestehen, dass noch weitere Molekeln Wasser (höchstens zwei) in die Bruttoformel einbezogen werden müssen. Da das Formelgewicht mindestens 1000 beträgt, kann das die Resultate der Analyse wenig beeinflussen.

mit einem am Eisen koordinierten Chlor-Ion ist auf Grund der erhaltenen Befunde nicht mehr haltbar. Diese Autoren geben nämlich an, dass das Komplexion nur in der Chloridform erhältlich sei, was sie aus der oben angegebenen Formel schliessen. Die verschiedenen Salze zeigen im IR. dieselbe Bande bei ca.  $850\text{cm}^{-1}$ , die man einer Fe–O–Fe-Bindung zuordnen kann, so dass diese Struktur nicht mehr als eine Eigentümlichkeit des Chlorids angenommen werden kann. Auch die magnetischen Eigenschaften des Nitrats und des Chlorids beweisen, dass man es in beiden Fällen mit demselben Komplex zu tun hat. Man kann mit Berücksichtigung dieser Resultate annehmen, dass das Anion nur die Funktion des Gegenions zur Neutralisation der Ladung des Komplexes hat, womit man die folgende Formel erhält:



wobei X für ein 1-wertiges Anion steht. Die weitere Deprotonierung des Komplexes nach (IV) ist mit dieser Formel sicher verständlicher als mit derjenigen der englischen Autoren. Die Differenz der zwei pK-Werte beträgt nämlich ca. 2,1 Einheiten, wie man für die Dissoziation von 2 Protonen mit einem Abstand von 5 Heteroatomen erwarten kann. Wenn man annimmt, dass die Bildung des Dimeren aus der Hydrolyse des 1:2-Komplexes erfolgt, in dem sicherlich die zwei Phenanthrolinmolekeln und das Metallion in einer Ebene liegen, kann diese unter Beibehaltung der planaren Anordnung erfolgen. Die vorgeschlagene Struktur ist auch gegenüber derjenigen von WALDEN, HAMMETT & GAINES<sup>3)</sup> vorzuziehen, weil eine komplizierte intramolekulare Umlagerung bei der Polymerisierung nicht erforderlich ist. Die gleiche Struktur wird auch für den Dipyridyl-Komplex vorgeschlagen.

Die Diplomanden P. HAGEN, H.-R. WYSS, A. AREGGER, I. ORBAN und I. VON KERESZTES haben mit grosser Sorgfalt und Geduld die Titrationskurven aufgenommen, wofür ihnen bestens gedankt sei.

#### SUMMARY

Phenanthroline and  $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl form dinuclear complexes by direct reaction with trivalent iron in weakly acidic solutions.

The equilibria between metal ion, ligand and  $\text{OH}^-$  have been followed by pH and redox potential measurements. No mononuclear hydroxy-complexes have been detected in such solutions.

Magnetic measurements and IR. spectra have been used as evidence for the structure of the complexes.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule