

315. Pyridinderivate als Komplexbildner VI.

Reaktionsenthalpie und -entropie bei der Bildung der Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl

von G. Anderegg

(5. X. 63)

Eine frühere Publikation¹⁾ dieser Reihe enthält eine Liste der Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin (= 'phen') und von α, α' -Dipyridyl (= 'dip'). Wir berichten nun hier über die Resultate von direkten kalorimetrischen Messungen der Bildungswärme dieser Assoziate. Diese Daten erlauben zusammen mit den bereits bekannten Stabilitätskonstanten die Berechnung der Entropieänderung der Komplexbildungsreaktionen. Mit Hilfe der drei thermodynamischen Grössen: freie Enthalpie, Enthalpie- und Entropie-Änderung dieser Komplexbildungen, lassen sich die Bindungsverhältnisse diskutieren.

A. Kalorimetrische Messungen. – 10 ml einer thermostatierten Lösung des Nitrates des zu untersuchenden Metalls werden mit 40 ml einer ebenfalls auf gleiche Temperatur (20°) thermostatierten Ligandlösung gemischt. Die dabei eintretende Temperaturänderung wird mit einem Pt-Widerstandsthermometer gemessen. Die zwei Lösungen enthalten soviel NaNO_3 , dass die fertige Mischung die ionale Stärke 0,1 erhält. Die experimentellen Bedingungen sind somit dieselben wie bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten. Es wurden jeweils drei Lösungen mit soviel Metallnitrat hergestellt, dass nach dem Mischen die Verhältnisse Metall-Ion:Ligand = $[\text{M}]_t/[\text{L}]_t$ 1:1, 1:2 und 1:3 vorlagen. Nach der Messung erfolgte die Eichung des Kalorimeters, indem man mit Hilfe eines in die Lösung getauchten Widerstandes eine genau bekannte Wärmemenge elektrisch erzeugte. Da das Volumen der Lösung bei den zwei Messungen unverändert bleibt, besteht Proportionalität zwischen registrierter Temperaturänderung und eingegebener Wärmemenge, und somit lässt sich die beim Zusammenmischen der Lösungen entwickelte Wärmemenge für die Komplexbildung berechnen. Die so erhaltenen Werte wurden noch für die beim Mischen der Metall- mit der Ligandlösung eintretende Verdünnung korrigiert. Die derart korrigierten Grössen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Wärmemenge Q , die man bei der Messung für $[\text{M}]_t/[\text{L}]_t = 1:a$ erhält, ist aber nicht allein auf den Vorgang (I), für $n = a$, zurückzuführen. Es bilden sich



beim Mischen neben ML_a^{2+} auch die Komplexe mit einer anderen Anzahl an Ligandmolekeln, und dies muss natürlich bei der Berechnung der Bildungswärme ΔH_a berücksichtigt werden. Der Anteil der verschiedenen Komplexe in der Endlösung hängt von der Stabilitätskonstanten ab. Die Konzentration der vorliegenden Teilchen lässt sich aus den Beziehungen (1) und (2) mit

$$[\text{L}]_t = [\text{L}] + [\text{ML}] + 2 [\text{ML}_2] + 3 [\text{ML}_3] \quad (1)$$

$$[\text{M}]_t = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + [\text{ML}_3] \quad (2)$$

Hilfe der Stabilitätskonstanten K_n (= $[\text{ML}_n]/[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]$) berechnen. Die Wärmemenge Q lässt sich dann entsprechend den Konzentrationen der Komplexe ML_n ($n = 1, 2$ und 3) auf die verschiedenen ΔH_n gemäss (3) aufteilen. c bedeutet die Totalkonzentration $[\text{M}]_t$ in der Endlösung; v ist

$$Q = \frac{v c}{1000} (\Delta H_1[\text{ML}] + \Delta H_2[\text{ML}_2] + \Delta H_3[\text{ML}_3]). \quad (3)$$

deren Volumen. ΔH_n ist gemäss (1) die Reaktionswärme von ML_n aus M und L. Man erhält somit für jedes Mischungsverhältnis eine lineare Beziehung mit drei Unbekannten ΔH_1 , ΔH_2 und ΔH_3 .

¹⁾ G. ANDEREGG, Helv. 46, 2397 (1963).

Tabelle 1. Entwickelte Wärmemenge Q in cal beim Mischen von 40 ml Ligand- mit 10 ml Metallnitrat-Lösung bei der ionalen Stärke 0,1 und 20°

Phenanthrolin: Ligandlösung 0,01M							
Metall-Ion	$[M]_t/[L]_t$	Q					
H ⁺	1:1	1,542	1,558	1,558	1,553		
Mn ²⁺	1:1	1,514	1,527				
	1:2	1,457	1,436				
	1:3	1,115	1,102				
Co ²⁺	1:1	3,354	3,388	3,416	3,382		
	1:2	3,171	3,197	3,298			
	1:3	3,168	3,148	3,164	3,151		
Ni ²⁺	1:1	4,166	4,264	4,313	4,243		
	1:2	4,067	4,043	4,170	4,13		
	1:3	3,979	3,989	4,037	4,023		
Zn ²⁺	1:1	3,02	2,924	3,118	2,91		
	1:2	2,853	2,766	2,91	2,85		
	1:3	2,623	2,533	2,47	2,59		
Cd ²⁺	1:1	2,484	2,42	2,62	2,61		
	1:2	2,38	2,531	2,50	2,46		
	1:3	2,094	2,10	2,052	2,062		
Cu ²⁺	1:1	4,523	4,493	4,55	4,589	4,593	4,63
	1:2	3,654	3,62	3,744	3,724		
	1:3	3,494	3,484	3,45	3,44		
Fe ²⁺ *)	1:4	3,708	3,669	3,725	3,658		

Dipyridyl: Ligandlösung 0,015M							
Metall-Ion	$[M]_t/[L]_t$	Q					
H ⁺	1:1	2,086	2,051	2,094	2,099		
Mn ²⁺	1:1	1,496	1,481	1,489	1,516		
Co ²⁺	1:1	4,791	4,729	4,686			
	1:2	4,511	4,48	4,469	4,451		
	1:3	4,197	4,145	4,18	4,147		
Ni ²⁺	1:1	5,698	5,687	5,736	5,693		
	1:2	5,62	5,762	5,649	5,676		
	1:3	5,693	5,624	5,572	5,62		
Zn ²⁺	1:1	3,997	4,009	4,043	3,974		
	1:2	3,795	3,694	3,653	3,715	3,669	3,661
	1:3	3,325	3,35	3,289	3,302		
Cd ²⁺	1:1	3,009	2,941	2,925	2,89		
	1:2	2,748	2,706	2,693	2,719		
	1:3	2,293	2,388	2,245	2,277		
Cu ²⁺	1:1	6,925	6,87	6,897	6,877		
	1:2	5,236	5,205	5,201	5,199		
	1:3	4,468	4,426	4,401	4,426		
Fe ²⁺ *)	1:3,4	6,476	6,533	6,604	6,589	6,559	

*) Die Metallnitratlösung enthält eine gleiche Menge Salpetersäure: $[Fe^{II}]_t = [H]_t$.

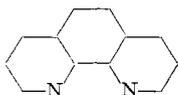
Tabelle 2. Thermodynamische Daten der Reaktion $M^{n+} + nL \rightarrow ML_n^{n+}$ ($n = 1, 2, 3$) bei 20° und der ionalen Stärke 0,1 (NaNO₃)

		α, α' -Dipyridyl							
1, 10-Phenanthrolin		$\log \beta_n$	ΔG_n in Kcal Mol ⁻¹	ΔH_n in Kcal Mol ⁻¹	ΔS_n in cal Mol ⁻¹ grad ⁻¹	$\log \beta_n$	ΔG_n in Kcal Mol ⁻¹	ΔH_n in Kcal Mol ⁻¹	ΔS_n in cal Mol ⁻¹ grad ⁻¹
H ⁺	1	4,95	- 6,6	- 3,95	+ 9,2	4,49	- 6,0	- 3,66	+ 8,2
Mg ²⁺	1	1,25							
Mn ²⁺	1	4,13	- 5,5	- 3,5	6,8	2,6	- 3,5	- 3,5	0
	2	7,61	-10,2	- 7,0	10,9				
	3	10,3	-13,8	- 9,0	10,4				
Fe ²⁺	3	21,3	-28,5	-33,0	-15,4	17,45	-23,4	-31,35	-27,0
Co ²⁺	1	7,25	- 9,7	- 9,1	2,1	6,06	- 8,1	- 8,2	- 0,35
	2	13,95	-18,7	-15,8	9,9	11,42	-15,3	-15,2	0,35
	3	19,9	-26,7	-23,8	9,9	16,02	-21,7	-21,3	1,4
Ni ²⁺	1	8,8	-11,8	-11,2	2,1	7,13	- 9,6	- 9,6	0
	2	17,1	-22,9	-20,5	8,2	14,01	-18,8	-19,0	- 0,7
	3	24,8	-33,3	-30,0	11,2	20,54	-27,6	-28,2	- 2,1
Cu ²⁺	1	9,25	-12,4	-11,7	2,4	8,0	-10,7	-11,9	- 4,1
	2	16,00	-21,5	-18,2	11,2	13,6	-18,2	-17,3	3,1
	3	21,35	-28,6	-26,4	7,5	17,08	-22,9	-23,8	- 3,1
Zn ²⁺	1	6,55	- 8,8	- 7,5	4,4	5,3	- 7,1	- 7,1	0
	2	12,35	-16,6	-15,0	5,5	9,83	-13,2	-12,5	2,4
	3	17,55	-23,5	-19,3	14,3	13,63	-18,3	-17,5	2,7
Cd ²⁺	1	5,78	- 7,7	- 6,3	4,8	4,25	- 5,7	- 5,1	2,1
	2	10,82	-14,5	-13,1	4,8	7,85	-10,5	- 9,4	3,7
	3	14,92	-20,0	-16,1	13,3	10,55	-14,1	-14,0	0,3
Hg ²⁺	1					9,64			
	2	19,65				16,74			
	3	23,3				19,5			
Pb ²⁺	1	4,65				2,9			

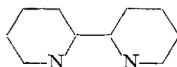
Da für jedes Metall-Ion Messungen bei drei Mischungsverhältnissen ausgeführt worden sind, ergibt sich ein System von drei linearen Gleichungen, aus welchen ΔH_1 , ΔH_2 und ΔH_3 erhalten werden können. Die Resultate dieser Berechnungen ergeben die Bildungswärme der Komplexe ML , ML_2 und ML_3 gemäss (I). Aus der Bildungskonstanten berechnet sich die freie Enthalpie ΔG_n , und die Kombination mit den ΔH_n -Werten liefert auch die Bildungsentropie ΔS_n der Komplexe ML_n^{2+} . Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

B. Diskussion

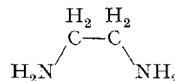
1. *Die Stabilitätskonstante.* Ein Vergleich der Stabilitätskonstanten der Komplexe der zwei untersuchten aromatischen Amine mit derjenigen des Äthylendiamins zeigt, dass die Fähigkeit von 'phen' und 'dip', ein Metall-Ion anzulagern, trotz geringerer Basizität kaum zurückgegangen ist.



1,10-Phenanthrolin ('phen')
pK₁ = 4,95



α, α' -Dipyridyl ('dip')
pK₁ = 4,49



Äthylendiamin ('en')
pK₁ = 10,03, pK₂ = 7,22²⁾

In Tabelle 3 sind einige Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe der erwähnten Amine wiedergegeben. Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich als erste Aussage, dass alle Metall-Ionen ohne Diskriminierung von den zwei aromatischen Aminen bevorzugt werden. Dieses Kennzeichen bleibt auch beim Vergleich der entsprechen-

Tabelle 3. *Stabilitätskonstanten der 1:1-Metallkomplexe von 1, 10-Phenanthrolin, α, α' -Dipyridyl und Äthylendiamin²⁾*

	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ag ⁺
en	0,37	2,73	5,93	7,66	10,72	5,92	5,63	4,7
phen	1,25	4,13	7,25	8,8	9,25	6,55	5,78	5 ³⁾
dip		2,6	6,06	7,13	8,0	5,3	4,25	3,8 ⁴⁾

den Bildungskonstanten der 1:2- und 1:3-Komplexe bestehen. Es bilden sich somit, besonders mit 'phen' als Ligand, in recht saurem Milieu Assoziate, deren scheinbare Stabilität nur von wenigen Komplexen, in denen N und O als Ligandatome auftreten, übertroffen wird.

In Fig. 1 ist pM einer Metall-Ion-Lösung als Funktion vom pH aufgetragen, wobei die Lösung mit einer 4fachen Menge 'phen', bzw. 2fachen Menge Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) versetzt worden ist. Man erkennt, dass bei Co²⁺ unterhalb pH 8 Phenanthrolin der wesentlich bessere Komplexbildner ist. Bei Ni²⁺ ist EDTA gegenüber 'phen' sogar im ganzen pH-Bereich unterlegen. Besonders stabil ist der stark gefärbte Komplex des zweiwertigen Eisen-Ions [Fe phen₃]²⁺, dessen Bildungskonstante β_3 diejenige von [Co phen₃]²⁺ deutlich übertrifft. Dass die Komplexbildung des 'phen' mit Fe^{II} gegenüber den anderen untersuchten Metallionen einen Spezialfall darstellt, erkennt man aus der Form der in Fig. 2 nach Mes-

²⁾ Stability Constants, Special Publication No. 6, The Chemical Society, London 1957.

³⁾ J. M. DALE & C. V. BANKS, Inorg. Chemistry 2, 591 (1963).

⁴⁾ S. CABANI & E. SCROCCO, Ann. Chimica 48, 85 (1958).

sungen von IRVING & MELLOR⁵⁾ dargestellten Komplexbildungskurve. Die Kurve, welche diese Punkte verbindet, ist so flach, dass hier der Fall der Aufnahme von 3 Liganden in einem Schritt vorliegt, der somit mit einer einzigen Zahl β_3 charakterisiert werden kann. Zwar haben die englischen Autoren auch die Konstanten K_1 und K_2 angegeben; die Berechnung ergibt aber, dass die Konzentrationen von

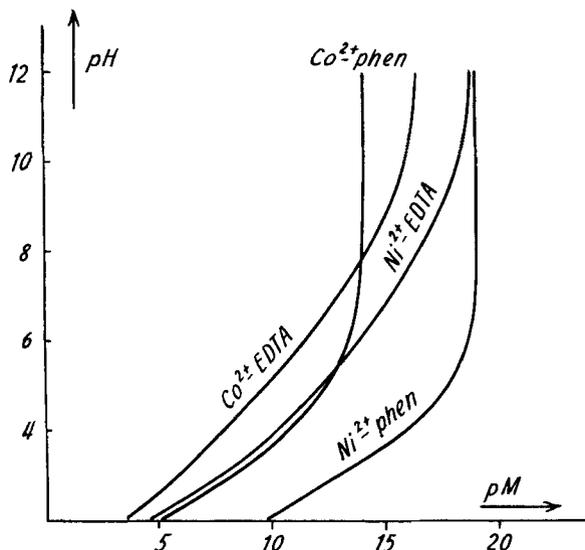


Fig. 1. Pufferkurven der EDTA- und 'phen'-Komplexe von Kobalt(II) und Nickel(II)

[Fe phen²⁺]⁺ und [Fe phen₂²⁺]²⁺ im ganzen pL-Bereich vernachlässigbar klein sind. Die Abhängigkeit der \bar{n} -Werte von pL kann innerhalb der abgeschätzten Genauigkeit (0,05) mit nur einer Konstanten β_3 wiedergegeben werden, wie in Tab. 4 gezeigt wird, wo die Vergleichswerte für Berücksichtigung von K_1 und K_2 angegeben sind.

Tabelle 4. Berechnete \bar{n} -Werte für bekannte pL und β_n

pL	6,50	6,60	6,70	6,80	6,90	7,000	7,10	7,20	7,30	7,40
$\bar{n}^*)$	2,92	2,85	2,72	2,50	2,154	1,70	1,20	0,764	0,45	0,25
$\bar{n}^{**})$	2,93	2,865	2,74	2,526	2,183	1,71	1,205	0,755	0,433	0,234

*) für $\beta_1 = 7,24 \cdot 10^5$, $\beta_2 = 1,287 \cdot 10^{11}$ und $\beta_3 = 1,34 \cdot 10^{21}$ 5).

***) für $\beta_1 = 0$, $\beta_2 = 0$ und $\beta_3 = 1,34 \cdot 10^{21}$ 5).

Im Falle von Dipyrindyl als Ligand liegen die Messpunkte von I. und M. für das zweiwertige Eisen-Ion auf einer Kurve, die gegenüber der theoretischen etwas zu flach ist, was sicherlich auf experimentelle Fehler zurückzuführen ist.

All dies ist im Einklang mit der Tatsache, dass [Fe phen₃²⁺]²⁺ und [Fe dip₃²⁺]²⁺ ohne Zwischenstufen zu dem freien zweiwertigen Eisen-Ion und Ligand dissoziieren. Dagegen dissoziieren z. B. [Ni phen₃²⁺]²⁺, [Ni phen₂²⁺]²⁺ und [Ni phen]²⁺ mit derselben Ge-

5) H. IRVING & D. H. MELLOR, J. chem. Soc. 1962, 5222.

schwindigkeit⁶⁾. Aus den Zahlen der Tabelle 2 geht hervor, dass das zweiwertige Quecksilber-Ion mit den untersuchten Aminen ausnahmsweise die Koordinationszahl 6 betätigt. Das Perchlorat von $[\text{Hg phen}_3]^{2+}$ wurde von PFEIFFER und Mitarbeiter aus einer äquimolaren Lösung von Quecksilberperchlorat und Phenanthrolin isoliert⁷⁾.

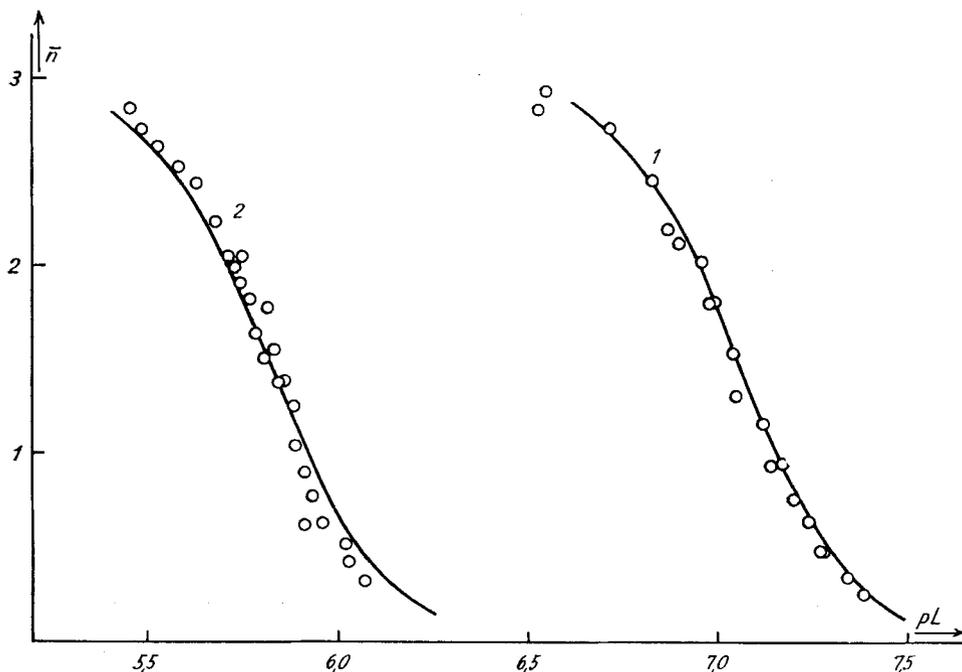


Fig. 2

Die Komplexbildungskurven für die Eisen(II)-Komplexe von Phenanthrolin (1) und α, α' -Dipyridyl (2)

2. Die Bildungswärme. Die Wärmemenge ΔH_n ($n = 1, 2$ und 3), die bei der Bildung der Komplexe ML , ML_2 und ML_3 nach (I) entsteht, ist in Tabelle 2 angegeben. Die für die Übergangsmetalle erhaltenen Werte sind zusammen mit den entsprechenden Bildungswärmen der Äthylendiaminkomplexe (aus der Literatur⁸⁾) in Fig. 3 eingetragen. Bei 'en' liegen die Punkte für die Komplexe mit gleicher Anzahl Ligandmolekeln von Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} jeweils praktisch auf einer Geraden. Diese Linearität fällt bei den Punkten der 1:3-Komplexe der aromatischen Amine weg, denn das zweiwertige Eisen-Ion bildet mit 'phen' und 'dip' besonders stabile Assoziate. Diese Reaktion findet unter Freigabe einer so grossen Wärme statt, dass die entsprechenden Punkte um 17 Kcal höher liegen, als einer linearen Interpolation entsprechen würde. Die Sonderstellung der gebildeten diamagnetischen Eisen(II)-

⁶⁾ F. BASOLO & R. G. PEARSON, Mechanisms of Inorganic Reactions, J. Wiley and Sons, New York 1958, S. 155.

⁷⁾ P. PFEIFFER & W. CRISTELEIT, Z. anorg. allg. Chem. 239, 133 (1938).

⁸⁾ M. CIAMPOLINI, P. PAOLETTI & L. SACCONI, J. chem. Soc. 1960, 4553; *idem*, in «Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds», The Macmillan Company, New York 1961.

Komplexe ist viel deutlicher und ausgeprägter, wenn man an Stelle der Stabilitätskonstanten die ΔH_n -Werte vergleicht. Aus Fig. 3 erkennt man weiter, dass bei 'en' die Bildungswärmen ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 für die Komplexe eines bestimmten Metall-Ions praktisch im Verhältnis 1:2:3 liegen, dass also die Wärmetönung der einzelnen Schritte gleich gross ist. Bei den zwei aromatischen Aminen werden dagegen die

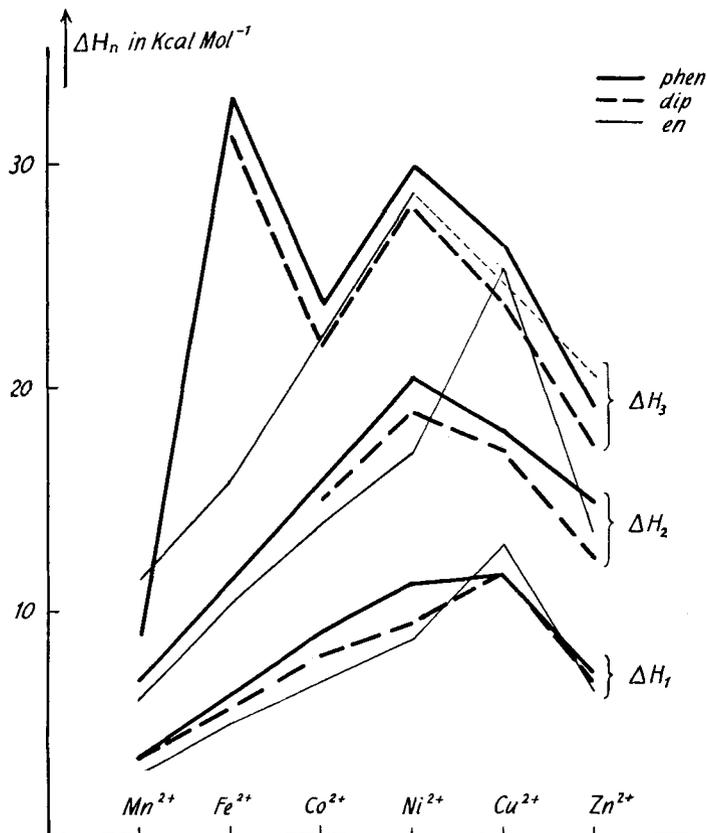


Fig. 3. Die Bildungswärme ΔH_n der Komplexe der Übergangsmetall-Ionen mit 'phen', 'dip' und 'en'. ΔH_3 für $[\text{Cu en}_3]^{2+}$ ist nicht bekannt: deshalb wurde die Gerade zwischen den Punkten für Ni^{2+} und Zn^{2+} gestrichelt gezogen

stufenweisen Wärmetönungen mit zunehmenden n von 1 bis 3 etwas kleiner. Dies ist nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, dass bei 'phen' und 'dip' die Komplexbildung wegen der Starrheit des aromatischen Gerüsts sterisch stärker gehindert ist als bei 'en'. Während die Differenz der ΔH_1 -Werte zwischen $[\text{Cu en}]^{2+}$ und $[\text{Ni en}]^{2+}$ 4 Kcal beträgt, sind die ΔH_1 bei den entsprechenden Komplexen der aromatischen Amine fast gleich gross. Auch die Unterschiede der Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe (Tabelle 3) zwischen den Kupfer- und Nickel-Komplexen von 'en', 'dip' und 'phen' zeigen das gleiche Verhalten⁵⁾. Im Gegensatz zu Äthylendiamin bilden die zwei aromatischen Amine mit Cu^{II} oktaedrische 1:3-Komplexe⁹⁾. Die grössere

⁹⁾ C. K. JÖRGENSEN, Energy Levels of Complexes and Gaseous Ions, Gjellerup, Kopenhagen 1957.

Enthalpieänderung bei der Bildung der Komplexe gewisser Übergangsmetall-Ionen gegenüber denjenigen Metall-Ionen mit einer gefüllten, halbgefüllten oder leeren *d*-Schale ist nach der Ligandfeldtheorie auf die Aufspaltung der *d*-Elektronen zurückzuführen. Diese Stabilisierung wird für die 1:3-Komplexe eines zweizähligen Liganden L nach der Gleichung (4) berechnet, sofern die Aufspaltungsenergie Δ des

$$\delta\Delta H_3 = (4n_e - 6n_g) (\Delta_{6H_2O} - \Delta_{3L})$$

Hexaquo- und des Trisligand-Komplexes aus spektrophotometrischen Daten bekannt sind. n_e und n_g sind die Anzahl der *d*-Elektronen in den d_e - bzw. d_g -Orbitalen. Die ΔH_3 -Werte können andererseits auch zur angenäherten Berechnung dieser Stabilisierung verwendet werden, wenn die Differenz zwischen experimentellem Wert und demjenigen auf der von Mn^{2+} zu Zn^{2+} verlaufenden Geraden der Grösse ΔH_3 gleichgesetzt wird (siehe Fig. 3). Für den Fall von 'en' wurden diese Rechnungen von SACCONI *et al.*⁸⁾ ausgeführt, und die aus (4) berechnete Stabilisierung ist für Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} durchschnittlich um 1,7 Kcal kleiner als diejenige, die man aus den kalorimetrischen Messungen erhält. Auch mit 'phen' und 'dip' als Ligand ist die berechnete Stabilisierung nach (4) für die Nickel- und Kobalt-Komplexe zu klein. Leider lassen sich die entsprechenden Δ -Werte für die Komplexe des zweiwertigen Eisen-Ions nicht berechnen. Am besten kann man aus der Stabilisierung, die man aus den ΔH_3 -Werten von Fig. 3 erhält, Δ berechnen. Die erhaltenen Δ -Werte zusammen mit denjenigen des Kobalt- und Nickel-Komplexes sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. Δ -Werte in kK (1 kK = 1000 cm⁻¹)

	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
6 H ₂ O	(10,4) ¹⁰⁾	9,3 ¹⁰⁾	8,5 ¹⁰⁾
3 en	(11,4) ¹⁰⁾	11,3 ¹⁰⁾	11,4 ¹⁰⁾
3 phen	> 12 ^{***)}	12 [*])	12,2 ¹⁰⁾
3 dip	< 15 ^{**)}		

*) Geschätzt auf Grund der langwelligsten Absorptionsbande von $[Co\ phen_3]^{2+}$ bei 930 $m\mu$.

***) Aus $\delta\Delta H_3$, siehe Test.

****) Anmerkung bei der Korrektur: K. MADEJA & E. KÖNIG [J. Inorg. and Nucl. Chem. 25, 377 (1963)] in der Annahme, dass $[Fe\ phen_3]^{2+}$ oktaedrisch ist, haben für Δ 13,11 kK erhalten.

Die Einschränkung des Wertes von Δ für $[Fe\ phen_3]^{2+}$ bzw. $[Fe\ dip_3]^{2+}$ kann wie folgt begründet werden:

$\delta\Delta H$ kann maximal 20 Kcal für $[Fe\ phen_3]^{2+}$ betragen; wenn das hypothetische Komplex-Ion mit zentralsymmetrischer Ladungsverteilung jedoch kürzere Abstände Fe-N aufweist als z. B. im en-Komplex, so wäre die sinnvolle Basiskurve zur Ermittlung von ΔH keinesfalls linear (siehe Fig. 3). Es sollen deshalb zur Illustration der Verhältnisse $\delta\Delta H = 20$ und $\delta\Delta H = 18$ Kcal ausgewertet werden. Im weiteren ist die Frage wichtig, ob in $[Fe\ phen_3]^{2+} \ ^1A_1$ im TANABE-SUGANO-Diagramm¹⁰⁾ schon weit von 5T_2 entfernt liegt. Dies scheint ausgeschlossen, denn die Brutto-bildungskonstante β_3 reicht zur Berechnung der Kurve \bar{n} vs. pL (siehe oben) aus, und $[Fe\ phen]^{2+}$ sowie $[Fe\ phen_2]^{2+}$ müssen noch «low spin»-Konfiguration besitzen. Wir geben deshalb mit $\delta\Delta H$ übereinstimmende Werte für Δ und den nephelauxetischen Koeffizienten $\beta^{11)}$ an, welche für die Voraussetzungen a und b gelten:

$$a) 2\Delta = 5B + 8C; \quad b) 2\Delta = 1,1(5B + 8C); \quad C, B: \text{RACAH-Parameter}^{10)}.$$

¹⁰⁾ C. K. JÖRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon, 1962. (Die Werte in Klammern sind nicht für JAHN-TELLER-Effekte korrigiert.)

¹¹⁾ C. K. JÖRGENSEN, Progr. inorg. Chemistry 4, 73 (1963).

Zur Ermittlung der in Tabelle 6 angegebenen Werte wurde die Konfigurationswechselwirkung in der Approximation von SCHÄFFER & JÖRGENSEN¹¹⁾ berücksichtigt und ausserdem $C = 4 B$ gesetzt.

Tabelle 6. ΔH -, Δ - und β -Werte

ΔH kKcal	Δ kK	β	Voraussetzung
20	14,9	0,73	a
20	12,9	0,58	b
18	14,0	0,69	a
18	12,1	0,54	b

Der Bereich sinnvoller β -Werte führt zu der in Tabelle 5 angegebenen Einschränkung für mögliche Δ -Werte. Man darf auf Grund der nephelauxetischen Reihe^{10) 11)} sowie der für Co^{II} und Ni^{II} gefundenen Δ -Werte in Kombination mit der gemessenen Enthalpie ΔH_3 von den folgenden Einschränkungen ausgehen:

$$0,5 < \beta < 0,8; \quad \Delta \geq 12 \text{ kK}; \quad \delta \Delta H \leq 20 \text{ Kcal.}$$

Es ist durchaus möglich, dass sich 'phen' von 'en' in erster Linie im Einfluss auf β , nämlich in einer stärkeren Senkung, unterscheidet.

Aus diesen Zahlen erkennt man, dass die Ligandfeldstabilisierung bei den aromatischen Aminkomplexen mit «high spin» Konfiguration nicht wesentlich höher ist als bei den Äthylendiaminkomplexen.

3. *Die Bildungsentropie.* Die Entropieänderung bei der Bildung der Komplexe von α, α' -Dipyridyl ist wie bei 'en'⁸⁾ sehr klein. Mit Ausnahme des zweiwertigen Eisen-Ions sind die Werte für ΔS_1 , ΔS_2 und ΔS_3 praktisch gleich gross. Diese Resultate entsprechen den Erwartungen, denn die Bildung der Komplexe aus den Hexa-aquo-Ionen findet nur unter kleiner Änderung der Zahl der Teilchen und somit der Entropie statt. Die ΔS_n -Werte für die Phenanthrolinkomplexe sind grösser, da hier die Ligandmolekel starr ist. Infolge Komplexbildung ergibt sich dann im Gegensatz zu 'dip' und 'en' kein Verlust der freien inneren Rotation der Ligandmolekel, wodurch für jede gebundene Ligandmolekel mit einer Entropiezunahme gegenüber den ΔS_n der Dipyridylkomplexe von einigen $\text{cal. Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ zu rechnen ist. Einzig die stark negativen ΔS_3 -Werte der Eisen(II)-Komplexe sind nicht so leicht erklärlich. Nach BENT¹²⁾ müssen aber die aus ΔG_n und ΔH_n berechneten ΔS_n -Werte korrigiert werden, denn K_n und ΔG_n sind keine dimensionslosen Grössen und somit vom Standardzustand abhängig. Man benützt dazu die Formel (5). $\Delta S'_n$ ist eine dimen-

$$\Delta S'_n = \Delta S_n + 7,9 n \quad (5)$$

sionslose unitäre Grösse, und die korrigierten Werte sind meistens positiv. In unserem Fall ergibt sich für den Dipyridylkomplex $\Delta S'_3 = -3,3$ und für den Phenanthrolinkomplex $\Delta S'_3 = 9,3 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$. Der Unterschied von ca. $27 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ gegenüber den $\Delta S'_3$ -Werten der anderen entsprechenden Aminkomplexe bleibt natürlich trotz dieser Korrektur bestehen. Sehr wahrscheinlich sind die Bindungsverhältnisse so, dass die gebundenen Ligandmolekeln viel stärker immobilisiert sind als bei den Komplexen der übrigen Metall-Ionen. Dies zeichnet sich denn auch deutlich in den kinetischen Parametern E_A und ΔS^\ddagger der Racemisierung¹³⁾ von

¹²⁾ H. A. BENT, J. physic. Chemistry 60, 123 (1956).

¹³⁾ Siehe ⁸⁾, Seite 269.

$[\text{Fe phen}_3]^{2+}$ und $[\text{Ni phen}_3]^{2+}$ ab. Im Falle von $[\text{Fe phen}_3]^{2+}$ wurde ein intramolekularer Prozess festgestellt, dessen zugeordnete Aktivierungsentropie $21 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ beträgt und beträchtlich grösser ist als für $[\text{Ni phen}_3]^{2+}$, das über einen Dissoziationsprozess racemisiert wird.

Zusammenfassend muss man feststellen, dass die Ligandfeldstabilisierung in den 'phen'- und 'dip'-Komplexen (Ausnahme: Fe^{II}) nicht erheblich grösser ist als in den 'en'-Komplexen. Die Behauptung, dass die Komplexe wesentlich durch π -Bindungen stabilisiert werden, ist nicht immer stichhaltig, denn das Magnesium-Ion bildet beispielsweise mit Phenanthrolin verhältnismässig stärkere Komplexe als mit Äthylendiamin. Nach AHLAND, CHATT, DAVIES & WILLIAMS¹⁴⁾ kann man die Fähigkeit eines Liganden, π -Bindungen herzustellen, durch Vergleich der Stabilitätskonstanten des einwertigen Silber-Ions mit derjenigen des isoelektronischen Cadmium-Ions wahrnehmen. Wegen der starken π -Bindungen sollen z. B. die 1:1-Komplexe von Jodid und der Phosphinderivate mit Ag^+ um den Faktor 10^6 stabiler als diejenigen des Cadmium-Ions sein. Wenn man nun die Zahlen der Tabelle 3 betrachtet, erkennt man sofort, dass der 'phen'-Komplex des Silbers nicht wesentlich stabiler ist als der 'en'-Komplex. Es scheint somit, dass die untersuchten Amine mindestens mit Ag^+ keine stabilen π -Bindungen bilden. Sehr wahrscheinlich beruht die beobachtete Stabilität der 'phen'- und 'dip'-Komplexe im wesentlichen auf sterischen Bedingungen.

Herrn PD Dr. W. SCHNEIDER sei für die Hilfe bei der Vorbereitung des Manuskriptes und der Berechnung der Δ -Werte bestens gedankt. Die Diplomanden H. SPÖRRI, T. LABOURET, U. VON MEYENBURG und B. FERRINI haben experimentell mitgearbeitet und mit grosser Sorgfalt und Geduld die kalorimetrischen Messungen ausgeführt.

SUMMARY

The enthalpy changes involved in the formation of the proton and the metal complexes of 1,10-phenanthroline (phen) and α, α' -bipyridyl (dip) have been determined, using a direct calorimetric method.

From the thermodynamic functions given in Table 2 it is evident that the enthalpy change is primarily responsible for the considerable energy change on complex formation.

The formation of the 'low spin' complexes $[\text{Fe phen}_3]^{2+}$ and $[\text{Fe dip}_3]^{2+}$ is accompanied with an exceptionally great change in enthalpy. Plots of atomic number against the enthalpy values, except for Fe^{II} , are similar to that of ethylenediamine. The Δ -values of the crystal field stabilisation energy for the tris-phenanthroline and tris-bipyridyl complexes are only slightly larger than those of ethylenediamine.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

¹⁴⁾ S. AHLAND, J. CHATT, N. R. DAVIES & A. A. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* 1958, 1403.