

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 59. Mitteilung: P. A. STADLER, A. J. FREY, F. TROXLER & A. HOFMANN, *Helv.* **47**, 756 (1964).
 [2] H. KOBEL, R. BRUNNER & A. BRACK, *Experientia* **18**, 140 (1962).
 [3] M. ABE, *Ann. Rep. Takeda Res. Lab.* **10**, 73 (1951).
 [4] Vgl. z.B. F. WEYGAND & H. G. FLOSS, *Angew. Chem.* **75**, 783 (1963).
 [5] A. STOLL, A. BRACK, H. KOBEL, A. HOFMANN & R. BRUNNER, *Helv.* **37**, 1815 (1954).
 [6] A. HOFMANN, R. BRUNNER, H. KOBEL & A. BRACK, *Helv.* **40**, 1358 (1957).
 [7] F. ARCAMONE, C. BONINO, E. B. CHAIN, A. FERRETTI, P. PENNELLA, A. TONOLO & L. VERO, *Nature* **187**, 238 (1960).
 [8] F. ARCAMONE, E. B. CHAIN, A. FERRETTI, A. MINGHETTI, P. PENNELLA, A. TONOLO & L. VERO, *Proc. Roy. Soc. Ser. B* **155**, 26 (1961).
 [9] D. GRÖGER & V. E. TYLER, jr., *Lloydia* **26**, 174 (1963).
 [10] A. STOLL & W. SCHLIENTZ, *Helv.* **38**, 585 (1955).
 [11] A. STOLL, T. PETRZILKA, J. RUTSCHMANN, A. HOFMANN & H. H. GÜNTHARD, *Helv.* **37**, 2039 (1954); H. G. LEEMANN & S. FABBRI, *ibid.* **42**, 2696 (1959); P. A. STADLER & A. HOFMANN, *ibid.* **45**, 2005 (1962).
 [12] S. YAMATODANI & M. ABE, *Bull. agric. chem. Soc. Japan* **20**, 95 (1956); **21**, 200 (1957); E. SCHREIER, *Helv.* **41**, 1984 (1958).
 [13] A. TONOLO, T. SCOTTI & L. VERO, *Sci. Repts. Ist. Super. Sanità* **7**, 404 (1961).
 [14] L. R. PACIFICI, W. J. KELLEHER & A. E. SCHWARTING, *Lloydia* **26**, 161 (1963).
 [15] A. TREIBS & E. HERRMANN, *Z. physiol. Chem.* **299**, 168 (1955); H. VON DOBENECK & H. PRIETZEL, *ibid.* **299**, 214 (1955).
 [16] M. ABE, T. YAMANO, Y. KOZU & M. KUSUMOTO, *J. agr. chem. Soc. Japan* **25**, 458 (1952); M. ABE & S. YAMATODANI, *ibid.* **28**, 501 (1954); **29**, 364 (1955); S. YAMATODANI & M. ABE, *Bull. agr. chem. Soc. Japan* **19**, 94 (1955).
 [17] A. HOFMANN, *Planta med.* **9**, 354 (1961).

116. Über die isomeren Dikobaltoctacarbonyle [1]¹⁾

II. Die Enthalpie und Entropiedifferenz der beiden isomeren Dikobaltoctacarbonyle

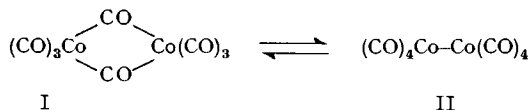
von K. Noack

(6. IV. 64)

Einleitung. - Kürzlich konnte auf zwei Wegen gezeigt werden, dass Dikobaltoctacarbonyl in Lösung aus einem Gemisch zweier Isomeren besteht [1] [2]. Aus den Infrarotspektren konnte geschlossen werden, dass das eine der Isomeren (I) die aus der Kristallstrukturanalyse bekannte Molekelstruktur besitzt [3], d. h. die beiden Kobaltatome sind durch zwei Carbonylbrücken, welche nicht in einer Ebene liegen, verbunden. Diese Form ist die energieärmere und daher bei tiefer Temperatur bevorzugte. Die andere Form (II) besitzt keine Carbonylbrücken, sondern die beiden Kobaltatome sind durch eine direkte Metall-Metall-Bindung verbunden. Jedes Kobaltatom trägt vier endständige Carbonylgruppen.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1067.

Durch quantitative Verfolgung der Änderungen des Infrarotspektrums im Bereich der Carbonylabsorption in Abhängigkeit von der Temperatur wurde nun die Enthalpie- und Entropie-Differenz der beiden Isomeren bestimmt.



Experimentelles. - Die verwendete Kühlkuvette, die erlaubt, beliebige Temperaturen zwischen dem Siedepunkt des Kühlmittels (in unserem Fall flüssiger Stickstoff) und etwa $+100^\circ\text{C}$ über mehrere Stunden auf $\pm 0,5^\circ$ konstant zu halten, wurde an anderer Stelle beschrieben [1]. Als tiefschmelzendes Lösungsmittel diente ein Gemisch aus tiefsiedendem Petroläther und Isopentan. Die Schichtdichte der Kuvette betrug 1 und 3 mm. Die Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER Mod. 221 Spektralphotometer mit NaCl-Prisma-Gitter-Austauscheinheit aufgenommen. Kompensiert wurde mit dem Lösungsmittel bei Zimmertemperatur. Da die Absorption des Lösungsmittels sich ebenfalls stark mit der Temperatur ändert, musste für jede Temperatur ein neuer Untergrund registriert werden. Das Spektrum der Substanz wurde durch Subtraktion der Kurven der Lösung und des Lösungsmittels erhalten. (Die Registrierung erfolgte mit dem im Apparat eingebauten logarithmischen Potentiometer direkt in optischer Dichte.)

Ergebnisse und Auswertung. - 1. *Bestimmung der Enthalpiedifferenz.* Ausgangspunkt für die *Berechnung von ΔH* , der Enthalpiedifferenz der beiden isomeren Formen, ist die Gleichung (1):

$$\frac{d \lg K}{dT} = -\frac{\Delta H}{4,573 \cdot T^2} \quad (1)$$

K , die Gleichgewichtskonstante, kann jedoch nicht direkt aus den Spektren bestimmt werden, da die Absorptionsintensitäten der einzelnen Isomeren nicht bekannt sind. Es gilt jedoch für jeweils ein Bandenpaar von I und II [4]:

$$\varepsilon_{\text{II}}/\varepsilon_{\text{I}} = \alpha K, \quad (2)$$

und, wenn α unabhängig ist von der Temperatur:

$$\frac{d \lg \alpha K}{dT} = -\frac{\Delta H}{4,573 \cdot T^2} \quad (3)$$

Trägt man $\lg \alpha K$ gegen $1/T$ auf, dann ergibt die Neigung ΔH . Zur Messung wurde die einzige zu II gehörende Bande, die nicht von Nachbarbanden überlagert ist, bei 2025 cm^{-1} benutzt (Abb. der Spektren siehe [1]). Als charakteristische Bande von I diente die bei 2044 cm^{-1} sowie die Brückencarbonylbanden. Es wurden sowohl die Maximalextinktionen ε als auch die Integralabsorptionen verwendet. Beide lieferten innerhalb der Fehlergrenze das gleiche Ergebnis. Eine Gerade der kleinsten Abweichungsquadrate unter Verwendung der Banden bei 2025 cm^{-1} und 2044 cm^{-1} (ε_{max} und Integralabsorption) ergibt $\Delta H = -1,27 \pm 0,05 \text{ kcal/Mol}$. Entsprechend führt die Bande bei 2025 cm^{-1} , kombiniert mit den Brückencarbonylbanden (ε_{max} der stärkeren der beiden bei 1857 cm^{-1} und Integralabsorption des ganzen Komplexes) zu $\Delta H = -1,32 \pm 0,05 \text{ kcal/Mol}$.

2. *Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und Entropiedifferenz.* Eine zweite *Auswertungsmöglichkeit* beruht auf der Benutzung der Integralabsorption der Brückencarbonyle als direktes Mass für die Konzentration von I. Voraussetzung ist hierbei,

dass der integrale Extinktionskoeffizient E_I von der Temperatur unabhängig ist (und nicht, wie bei der ersten Methode, das Intensitätsverhältnis zweier Banden). Man kann so absolute Gleichgewichtskonstanten sowie die Entropiedifferenz ΔS bestimmen. Mit Hilfe der folgenden Beziehungen muss zunächst die Intensität E_I der Brückencarbonylbanden, bezogen nur auf die Form I, bestimmt werden. Es gilt:

$$\ln K = \ln \frac{C_{II}}{C_I} = \ln \frac{C - C_I}{C_I} \quad (4)$$

C_I, C_{II} Konzentrationen von I und II; $C = C_I + C_{II} =$ Gesamtkonzentration

und:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}; \quad (5)$$

ferner:

$$C_I = D/E_I \cdot l. \quad (6)$$

$D =$ gemessene Bandenfläche; $E_I =$ integraler Extinktionskoeffizient von I; $l =$ Schichtdicke der Küvette

Kombination von 4, 5 und 6 ergibt:

$$\ln \frac{C - D_i/E_I \cdot l}{D_i/E_I \cdot l} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T_i} \quad (7)$$

Indizes i entsprechen jeweils den Messungen bei den verschiedenen Temperaturen

Durch Kombinieren von jeweils 3 gemessenen D_i -Werten bei 3 Temperaturen T_i kann man die unbekanntes ΔS und ΔH aus Gleichung (7) eliminieren und E_I bestimmen. Mit dem erhaltenen E_I lassen sich dann die Konzentrationen von I bei den verschiedenen Temperaturen und damit K , ΔH und ΔS berechnen.

Aus den D_i -Werten bei 4 Temperaturen zwischen 295°K und 69°K erhält man ein E_I von 620×10^2 [1/Mol cm² log₁₀]. ΔH ergibt sich wie bei der ersten Methode aus der Neigung der gefundenen Geraden im Diagramm: $\log K$ aufgetragen gegen $1/T$ zu $-1,35$ kcal/Mol und ΔS durch Extrapolation von $1/T \rightarrow 0$ zu $+5$ cal/Mol Grad. Bei Zimmertemperatur enthält eine Pentanlösung 43% \pm 3% des Isomeren I und entsprechend 57% des Isomeren II ohne Carbonylbrücken. Bei -104°C ist das Verhältnis 84% I und 16% II.

Die Ergebnisse zeigen eine relativ kleine Enthalpiedifferenz der beiden Isomeren, etwa von derselben Grösse wie die der *trans*- und der *gauche*-Form von 1,2 Dichloräthan [5]. Die Entropiedifferenz von $+5$ cal/Mol Grad lässt sich qualitativ mit einer grösseren Beweglichkeit (eventuell freien Drehbarkeit um die Co-Co-Achse) des brückenlosen Isomeren erklären.

Herrn S. FLISZÁR habe ich für fruchtbare Diskussionen, und Fr. I. HÖFLINGER für Hilfe bei der Aufnahme der Spektren zu danken. Ferner bin ich Herrn Dr. G. BOR, Veszprém, für zahlreiche Diskussionen dankbar.

SUMMARY

It is known that dicobalt-octacarbonyl consists in solution of an equilibrium mixture of two isomeres, one (I) with, the other (II) without carbonyl bridges. From the temperature dependence of the absorption intensities in the infrared spec-

trum of the two isomers the enthalpy difference is found to be -1.30 kcal/mole. Isomer II is less stable than isomer I. The entropy difference is $+5$ cal/mole deg. A pentane solution contains at room temperature 43% of I and 57% of II, at -104°C 84% of I and 16% of II.

Cyanamid European Research Institute
Cologne/Genf

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Teil I der Serie: K. NOACK, *Spectrochim. Acta* 19, 1925 (1963).
 [2] G. BOR, *Spectrochim. Acta* 19, 2065 (1963).
 [3] O. S. MILLS & G. ROBINSON, *Proc. chem. Soc.* 1959, 157; G. G. SUMNER, Dissertation, Univ. of Pittsburgh 1962.
 [4] W. MASSCHELEIN, *J. mol. Spectr.* 10, 161 (1963).
 [5] H. J. BERNSTEIN, *J. chem. Physic* 17, 258 (1949).

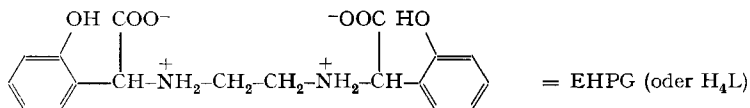
117. Metallindikatoren VII.

Die Aciditätskonstanten und der Eisenkomplex des N,N'-Äthylen-bis-(*o*-hydroxyphenyl-glycins (=EHPG)

von G. Anderegg und F. L'Epplattenier

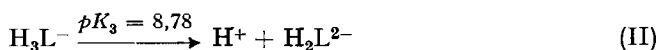
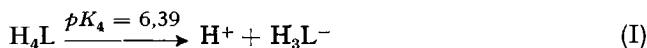
(6. IV. 64)

N,N'-Äthylen-bis-(*o*-hydroxyphenyl-glycin) (Kurzzeichen EHPG) bildet mit dem dreiwertigen Eisen-Ion einen stark rot gefärbten 1:1 Komplex, der sich zur spektrophotometrischen Bestimmung des Eisens eignet [1]¹). MARTELL [2] hat die Komplexe



der Übergangsmetall- und der Erdalkali-Ionen mit EHPG eingehend untersucht und schätzt die Komplexbildungskonstante des Fe^{III} -Komplexes auf mindestens 10^{30} . Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der Lösungsstabilität der Eisenkomplexe des EHPG, welche zwischen pH 3 und 11 gebildet werden. Ausserdem wurden die Aciditätskonstanten von EHPG potentiometrisch und spektrophotometrisch neu bestimmt.

A. Bestimmung der Aciditätskonstanten. - Die Auswertung der alkalimetrischen Titrationskurve von EHPG ermöglicht die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (I) und (II). Weitere Deprotonierung findet erst oberhalb pH 10 statt,



¹) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1074.