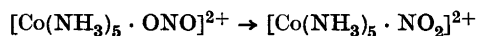


Zur Kenntnis der Umwandlung von Nitrito- in Nitropentaminkobalt(III)-nitrat in festem Zustande

BIRGER ADELL und GUSTAF THÖLIN

Anorganische Abteilung, Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

Der eine von uns (B. A.) hat früher¹ gefunden, dass die Geschwindigkeit der Isomerisation des Nitritopentaminkobalt (III)-ions nach der Formel



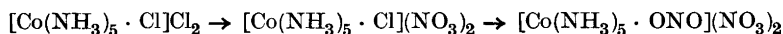
in wässriger Lösung von starken Säuren, wie Salpeter-, Überchlor- und Salzsäure, mehr oder weniger erniedrigt wird. Bei gegebener Wasserstoffionenkonzentration macht sich ein deutlicher Anioneneffekt bemerkbar, und die inhibierende Wirkung nimmt in der Reihe



stark zu.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob ein derartiger Anioneneffekt auch bei der Umwandlung der festen Salze zum Vorschein komme. Deshalb wurde Isoxantho n i t r a t $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ hergestellt, und die Umwandlungsgeschwindigkeit der festen Verbindung bei 20°, 30° und 40° C extinktiometrisch bestimmt. Die Konstanten dieser Messungen konnten dann mit denjenigen einer vorhergehenden Arbeit² über die Isomerisation des festen Isoxantho c h l o r i d e s verglichen werden.

Das zu untersuchende Isoxanthonitrat, das, wie es scheint, nicht früher in der Literatur beschrieben ist, konnte nach dem Schema



synthetisiert werden. Von einem nach Garrick³ gereinigten Präparat des Chlorochlorides wurde eine bei etwa 8° C nahezu gesättigte Lösung bereitet und diese Lösung konzentrier-

ter Salpetersäure von etwa derselben Temperatur unter guter Umrührung tropfenweise zugesetzt. Das ausgefallene Chloronitrat wurde abgesaugt und dann mit verdünnter Salpetersäure, Wasser und Alkohol gewaschen. Durch Auflösen in Wasser und erneutes Fällen mit halb konzentrierter Salpetersäure konnte es gereinigt werden. Zwei Analysen gaben nun den Kobaltgehalt 19,52 % bzw. 19,39 % (ber. 19,42 %). Hauptsächlich nach dem von Jörgensen⁴ für das Isoxanthochlorid angegebenen Verfahren wurde das Chloronitrat schliesslich in Isoxanthonitrat übergeführt. Hierbei war nur die Salzsäure mit Salpetersäure zu ersetzen. Der für dieses Salz gefundene Kobaltgehalt von 18,74, bzw. 18,78 % stimmte sehr gut mit dem theoretischen Wert 18,76 % überein. Die chamoisrote Farbe des Salzes war etwa die des wohlbekannten Isoxanthochlorides.

Um zur Analyse die komplexen Kobaltsalze in CoSO_4 überzuführen, wurden sie mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade nahezu eingedampft. Das Produkt war dann in einem elektrischen Ofen bis zu etwa 550°C ⁵ langsam zu erwärmen und bei dieser Temperatur zu konstantem Gewicht zu erhitzen.

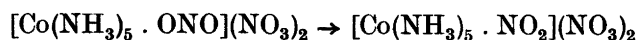
Wie beim Isoxanthochlorid ist beim Nitrat die Isomerisation von einer Veränderung der Farbe von Rot nach Gelb begleitet.

Da die früher² verwendete Methode zur optischen Bestimmung des Umwandlungsgrades des festen Isoxanthochlorides ziemlich zeitraubend ist und gewisse Extrapolationsschwierigkeiten mit sich bringt, wurde sie hier nur bei 20°C benutzt (Tabellen 1 und 2). Für 30° und 40°C haben wir ein in folgender Weise vereinfachtes und verbessertes Verfahren gewählt. Das neu hergestellte Präparat ist 20 Stunden oder mehr im Eisschrank über Phosphorpentoxyd aufzubewahren. Eine Reihe von Wägegläschen mit je 0,0785 g von dem so getrockneten Salz hängt man in einem Metallgestell auf, das seinerseits in einem Glaszylinder angebracht wird. Dieser wird dann mit einem Glasdeckel, einem Gummireifen und einer Metallklammer luftdicht verschlossen. Sein Boden ist mit einer Schicht von Phosphorpentoxyd bedeckt. Das ganze System wird gewöhnlicherweise über Nacht wieder im Eisschrank aufbewahrt und am folgenden Morgen eine bis zwei Stunden vor den Extinktionsmessungen in den Thermostat von 30° oder 40°C hineingestellt. Zu angemessenen Zeitpunkten, meistens mit Intervallen von etwa 30 Minuten, wird aus dem Inhalt eines Wägegläschens 100 ml einer Lösung von der Zusammensetzung $0,00250\text{ M } [\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{ONO}](\text{NO}_3)_2 + 0,0600\text{ M HCl}$ bereitet. Die hierbei zu verwendende Salzsäurelösung wird im voraus auf 20°C temperiert. Die Extinktion solch einer Probelösung für Licht von der Wellenlänge $436\text{ m}\mu$ wird in der früher angegebenen Weise² mit Multiplikatorphotozellen bestimmt. Der Zusatz von Salzsäure bringt den grossen Vorteil mit sich, dass während der Messungen die Extinktion der Versuchslösung innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler unverändert bleibt. Bei der hier zu betrachtenden

Konzentration setzt die Salzsäure nämlich die Umwandlungsgeschwindigkeit des Isoxanthoions auf Null herab⁶. Die Extrapolationsfehler werden dadurch vermieden.

Die zu den Zeitpunkten t gefundenen Extinktionswerte E_V der salzsauren Versuchslösung in ein und derselben Küvette und bei 20°, 30° und 40° C sind in der zweiten Kolumne der Tabellen 1 bis 7 verzeichnet. In den beiden ersten Tabellen wird mit E_V der Extinktionswert bezeichnet, den man durch Extrapolation zum Auflösungsaugenblicke t des festen Komplexsalzes erhält⁷; in den übrigen Tabellen ist E_V der Mittelwert von vier oder fünf Bestimmungen und t der Zeitpunkt vollständiger Auflösung des Salzes.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k der Umwandlung



wurde die in den früheren Arbeiten verwendete Formel

$$k = \frac{1}{t - t_0} \cdot \log \frac{E_G - E_V^\circ}{E_G - E_V} \quad (1)$$

benutzt. E_V° und E_G sind die Extinktionswerte beim Zeitpunkte t_0 und beim Schluss der Umwandlung. t_0 ist der t -Wert der ersten Messung jeder Versuchsreihe. $(t - t_0)$ wird immer in Minuten ausgedrückt. E_G ist die Extinktion einer Lösung von der Zusammensetzung 0,00250 M $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$ + 0,0600 M HCl und in der für alle Messungen benutzten Küvette. Es zeigte sich, dass alle E_V -Werte mit wachsender Zeit sich dem E_G -Wert 0,493 asymptotisch näherten. Für eine entsprechende Isoxanthochloridlösung in derselben Küvette wurde in einer vorhergehenden Arbeit¹ der E_G -Wert 0,487 gefunden. Die Übereinstimmung ist gut.

Die Gleichung (1) kann zur graphischen Bestimmung der Konstanten k zweckmässig auf folgende Weise geschrieben werden

$$\log (E_G - E_V) = \log (E_G - E_V^\circ) - k(t - t_0) \quad (2)$$

Wir fanden, dass die experimentellen $\log (E_G - E_V)$ -Werte, wenn sie gegen die entsprechenden $(t - t_0)$ -Werte graphisch repräsentiert wurden, in jeder Versuchsreihe um eine Gerade gut gruppierte Punkte gaben. Der Winkelkoeffizient dieser Geraden gibt den gesuchten k -Wert der monomolekularen Umwandlungsreaktion und ihre Ordinate im Nullpunkt den Wert von $\log (E_G - E_V^\circ)$. Über jeder Tabelle wird die so ermittelte numerische Form der Gleichung (2)

angegeben, und die letzte Kolumne gibt die nach diesem Ausdruck berechneten E_V -Werte wieder. Sie stimmen mit den gefundenen E_V Werten zufriedenstellend überein. Die Trockenzeit des zu jeder Messungsreihe verwendeten Präparates ist auch über der Tabelle zu finden.

Tabelle 1. Umwandlung des festen Isoxanthonitrats bei 20° C.—Präparat Nr. 1; vor den Extinktionsmessungen 4 Stunden im Eisschrank und 13 Stunden im Thermostat bei 20° C über P_2O_5 getrocknet.

$$\log (0,4931 - E_V) = 0,1564 - 1 - 0,284 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,356	0,350	420	0,387	0,384
240	0,369	0,371	575	0,396	0,395
366	0,378	0,380	636	0,399	0,399

Tabelle 2. Umwandlung des festen Isoxanthonitrats bei 20° C.—Präparat Nr. 2; vor den Extinktionsmessungen 31,5 Stunden im Eisschrank und 15 Stunden im Thermostat bei 20° C über P_2O_5 getrocknet.

$$\log (0,4931 - E_V) = 0,1346 - 1 - 0,243 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,356	0,357	295	0,378	0,378
50	0,361	0,361	337	0,379	0,380
105	0,367	0,365	551	0,393	0,393
163	0,368	0,369	705	0,402	0,401
228	0,373	0,373			

Tabelle 3. Umwandlung des festen Isoxanthonitrats bei 30° C.—Präparat Nr. 3; vor den Extinktionsmessungen 32 Stunden im Eisschrank, 12 Stunden bei 20° C und schliesslich 1 Stunde im Thermostat bei 30° C über P_2O_5 getrocknet.

$$\log (0,4931 - E_V) = 0,0857 - 1 - 0,856 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,365	0,371	211	0,416	0,413
51	0,387	0,383	252	0,416	0,419
97	0,394	0,393	280	0,424	0,423
141	0,400	0,401	333	0,429	0,430
173	0,408	0,407			

Tabelle 4. Umwandlung des festen Isoxanthonitrats bei 30° C.—Präparat Nr. 5; vor den Extinktionsmessungen 24 Stunden im Eisschrank und 1 ½ Stunden im Thermostat bei 30° C über P₂O₅ getrocknet.

$$\log (0,4931 - E_V) = 0,2262 - 1 - 0,826 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,328	0,325	169	0,371	0,371
47	0,334	0,339	213	0,381	0,381
86	0,349	0,350	258	0,390	0,390
132	0,365	0,362	289	0,395	0,396

Tabelle 5. Umwandlung des festen Isoxanthonitrats bei 30° C.—Präparat Nr. 6; vor den Extinktionsmessungen 44,5 Stunden im Eisschrank und 2 Stunden im Thermostat bei 30° C über P₂O₅ getrocknet.

$$\log (0,4931 - E_V) = 0,1635 - 1 - 0,868 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,340	0,347	197	0,397	0,395
34	0,358	0,357	222	0,403	0,400
66	0,365	0,365	247	0,402	0,404
102	0,373	0,374	281	0,408	0,410
129	0,385	0,381	309	0,412	0,415
168	0,393	0,389			

Tabelle 6. Umwandlung des festen Isoxanthonitrats bei 40° C.—Präparat Nr. 7; vor den Extinktionsmessungen 47,5 Stunden im Eisschrank und 1 Stunde im Thermostat bei 40° C über P₂O₅ getrocknet.

$$\log (0,4931 - E_V) = 0,0830 - 1 - 3,30 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,368	0,372	127	0,445	0,447
39	0,400	0,403	160	0,456	0,457
66	0,417	0,420	188	0,464	0,464
87	0,436	0,431			

Tabelle 7. Umwandlung des festen Isoxanthonitrats bei 40° C.—Präparat Nr. 8; vor den Extinktionsmessungen 26 Stunden im Eisschrank und 1 ½ Stunden im Thermostat bei 40° C über P₂O₅ getrocknet.

$$\log (0,4931 - E_V) = 0,0447 - 1 - 3,12 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,381	0,382	119	0,444	0,446
41	0,413	0,411	145	0,460	0,454
66	0,423	0,424	176	0,459	0,462
94	0,434	0,437	203	0,468	0,467

Tabelle 8. Die gefundenen monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten in min⁻¹ für die Isomerisation des Isoxanthonitrats und Isoxanthochlorids in festem Zustande.

Temp.	Nitrat				Chlorid
	$k \cdot 10^3$				
	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	Mittelw.	Mittelw.
20°	0,28 ± 0,014	0,24 ± 0,010	—	0,26	0,056
30°	0,86 ± 0,047	0,83 ± 0,031	0,87 ± 0,045	0,85	0,21
40°	3,3 ± 0,14	3,1 ± 0,20	—	3,2	0,64

Der Übersicht halber sind alle gefundenen k -Werte des Isoxantho nitrats mit ihren mittleren Fehlern und Mittelwerten, wie auch die Mittelwerte der Konstanten des Isoxantho chlorids, in der Tabelle 8 zusammengestellt. Die Parallellbestimmungen von k für das Nitrat bei einer gegebenen Temperatur zeigen, dass eine Verlängerung der Trockenzeit des Präparats über etwa 24 Stunden hinaus keine merkbare Veränderung von k mit sich bringt. Die Konstanten des Nitrats sind durchgehend 4- bis 5-mal grösser als die des Chlorids. Das kann anders so ausgedrückt werden: auch im festen Zustande wirken die Chloridionen stärker als die Nitrationen hindernd auf die Umwandlung der Isoxanthoionen ein.

Tabelle 9. Aktivierungsenergie q und Aktionskonstante a für die Isomerisation des festen Isoxanthonitrats und Isoxanthochlorids.

Salz	q cal			$\log a$		
	30°—20°	40°—20°	Mittelw.	30°—20°	40°—20°	Mittelw.
Nitrat	20910	22860	21890	12,03	13,48	12,76
Chlorid	23380	22310	22840	13,18	12,38	12,78

In Tabelle 9 werden schliesslich die mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung $k = a \cdot e^{\frac{-q}{RT}}$ aus den Geschwindigkeitskonstanten berechneten Werte der Aktivierungsenergie q und der Aktionskonstanten a für die Umwandlung des festen Isoxanthonitrats zusammengestellt und mit den entsprechenden Grössen des Isoxanthochlorids ⁷ verglichen. Man findet, dass die Mittelwerte von $\log a$ in beiden Fällen praktisch identisch sind, dass aber q für das Nitrat etwas kleiner als für das Chlorid ist. Der Einfluss der Versuchsfehler auf q und a ist aber so gross, dass man aus diesen Daten nicht mit Sicherheit feststellen kann, ob die grösseren k -Werte des Nitrats durch eine Änderung von q oder a bewirkt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Ein neues Komplexsalz der Isoxanthoreihe, Nitritopentamminkobalt-(III)-nitrat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ ist synthetisiert worden.
2. Die Umwandlung des festen Salzes in die entsprechende Nitroverbindung wird extinktiometrisch mit Hilfe von Multiplikatorphotozellen untersucht.
3. Die Versuchsmethodik wurde dadurch erheblich vereinfacht, dass die Probelösungen mit Salzsäure versetzt werden, wodurch die Extinktion der Probe während der Messungen unverändert bleibt.
4. Die Umwandlung ist eine Reaktion erster Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten: bei 20° C $0,26 \cdot 10^{-3}$; bei 30° C $0,85 \cdot 10^{-3}$ und bei 40° C $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (dekadische Logarithmen).
5. Diese Konstanten sind 4- bis 5-mal grösser als die des früher untersuchten Chlorids derselben Reihe.
6. Dies wird so aufgefasst, dass die Chloridionen im festen Zustande wie in wässriger Lösung stärker als die Nitrationen hindernd auf die Isomerisation der Isoxanthoionen wirken.

Zum Schluss möchten wir unsrer Assistentin, Fräulein Ingrid Lindahl, für gute Hilfe danken. Ihre Mitarbeit ist durch Mittel aus dem Chemischen Institut ermöglicht worden. Dem Institutionsvorstand, Herrn Professor Dr. S. Bodfors, der uns diese Mittel zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir unsren herzlichsten Dank aus.

LITERATUR

1. Adell, B. *Svensk Kem. Tid.* **57** (1945) 260.
2. Adell, B. *Svensk Kem. Tid.* **56** (1944) 318.
3. Garrick, F. J. *Z. anorg. allg. Chem.* **224** (1935) 27.
4. Jörgensen, S. M. *Z. anorg. Chem.* **5** (1893) 169.
5. Vgl. Willard, H. H., und Hall, D. *J. Am. Chem. Soc.* **44** (1922) 2220.
6. Vgl. Adell, B. *Svensk Kem. Tid.* **57** (1945) 274 (Fig. 1).
7. Vgl. Adell, B. *Svensk Kem. Tid.* **56** (1944) 318.

Eingegangen am 1. August 1947.