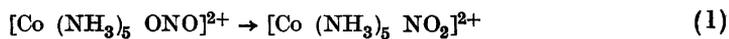


Über die Geschwindigkeit der Umwandlung von 1,6-Dinitrito- in 1,6-Dinitrodipyridindiamminkobalt(III)-nitrat in wässriger Lösung

BIRGER ADELL

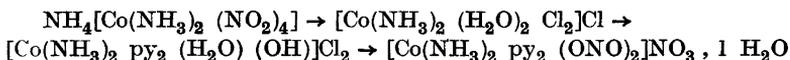
Anorganische Abteilung, Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

In früheren Arbeiten ^{1, 2, 3, 4} dieser Reihe ist der zeitliche Verlauf der Isomerisation des Nitritopentamminions nach der Formel



unter verschiedenen Versuchsbedingungen extinktiometrisch untersucht worden. Es war der Zweck vorliegender Arbeit, der Umwandlung eines komplexen Kobaltions zu folgen, das zwei Nitritogruppen enthält. Nach den halbqualitativen Angaben der Literatur schien das 1,6-Dinitritodipyridindiamminkobalt (III)-nitrat für diesen Zweck geeignet. Es ist von Werner ⁵ zum ersten Mal hergestellt und beschrieben worden.

Zu dessen Synthese wurde hier folgender Arbeitsgang verwendet:

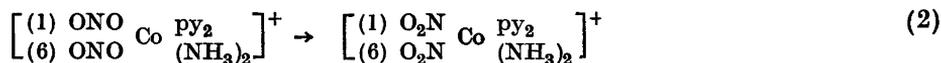


Erstens wurde Ammoniumtetranitrodiamminkobaltat nach Jörgensen ⁶ hergestellt und umkrystallisiert. Durch Einwirkung von bei 0° C gesättigter HCl liess es sich in grünes Dichlorodiaquodiamminkobalt (III)-chlorid überführen ⁷, das luftgetrocknet und dann mit Pyridin und Kaliumchlorid in Hydroxoaquodipyridindiamminkobalt (III)-chlorid umgewandelt wurde ⁸. Aus diesem Salz konnte schliesslich das gesuchte 1,6-Dinitritodipyridindiamminkobalt(III)-nitrat, hauptsächlich nach der von Werner ⁹ für das entsprechende Bromid angegebenen Methode, synthetisiert werden.

Die kupferfarbige Verbindung war meistens mit einer citronengelben, ziemlich schwerlöslichen Verunreinigung gemischt. Diese konnte dadurch entfernt werden, dass das Hauptprodukt in der eben hinreichenden Menge Wasser gelöst und dann aus der filtrierten Lösung mit festem Natriumnitrat wieder ausgefällt wurde. Es zeigte nun fast nahezu

den theoretischen Kobaltgehalt ($\text{CoC}_{10}\text{N}_7\text{H}_{16}\text{O}_7 + 1 \text{H}_2\text{O}$, ber. 13,93 %, gef. 13,94 % Co). Die Analyse wurde wie in der vorigen Arbeit ⁴ ausgeführt.

Die rotbraune Farbe einer wässrigen Lösung des zu betrachtenden Salzes geht etwa von einem Tage zu dem anderen in gelborange über. Das wird von Werner durch die Umwandlung



Auch das feste kupferrote Dinitritosalz ist nach ungefähr 6 Wochen in die entsprechende orange Dinitroverbindung übergegangen ⁵. Vorläufig wurde aber nur die Isomerisation in wässriger Lösung folgender Zusammensetzung untersucht:



a ist etwa 0,004 und b 0,01.

Die Extinktion E_V der Versuchslösung in einer gegebenen Küvette (von etwa 3 cm Dicke) und für Licht der Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ wurde mit Hilfe von zwei Multiplikatorphotozellen wie früher ^{2, 10} bestimmt. Zur Monochromatisierung diente ein Schottisches Didymglasfilter für die fragliche Wellenlänge. Zwischen den einzelnen Messungen war die Versuchslösung vor Licht aus der Quecksilberlampe geschützt. Die Versuchstemperatur war $20,0^\circ \text{C}$.

Tabelle 1. Die Isomerisation bei $20,0^\circ \text{C}$ in wässriger Lösung der Zusammensetzung: 0,00400 M Dinitritosalz + 0,00973 M HOCOCH_3 + 0,00973 M NaOCOCH_3 . — Das feste Salzpräparat (Nr. 4) vor Bereitung der Versuchslösung etwa 45 Stunden bei Zimmertemperatur luftgetrocknet.

$$\log (E_V - 0,1977) = 0,3562 - 1 - 1,51 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,424	0,425	325,3	0,271	0,271
28,3	0,403	0,404	381,6	0,256	0,258
55,7	0,383	0,385	592,5	0,220	0,227
92,8	0,365	0,362	639,1	0,210	0,222
124,7	0,346	0,345	1994	0,182	—
157,0	0,328	0,329	2058	0,189	—
182,9	0,318	0,318	3538	0,198	—
208,8	0,305	0,308	3557	0,199	—
240,9	0,296	0,296	4949	0,196	—
267,3	0,288	0,287	7075	0,198	—
300,5	0,281	0,278			

Tabelle 2. Die Isomerisation bei 20,0° C in wässriger Lösung der Zusammensetzung: 0,00400 M Dinitritosalz + 0,00994 M HOCOCH₃ + 0,00994 M NaOCOCH₃. — Das feste Salzpräparat (Nr. 6) vor Bereitung der Versuchslösung etwa 23 Stunden bei Zimmertemperatur luftgetrocknet.

$$\log (E_V - 0,1982) = 0,3649 - 1 - 1,52 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,429	0,430	238,5	0,298	0,299
42,5	0,394	0,398	272,3	0,284	0,288
73,7	0,374	0,377	306,8	0,278	0,277
117,2	0,357	0,352	335,1	0,270	0,270
139,1	0,344	0,341	361,6	0,264	0,264
167,8	0,329	0,327	3494	0,197	—
198,5	0,316	0,314	4217	0,199	—

Tabelle 3. Die Isomerisation bei 20,0° C in wässriger Lösung der Zusammensetzung: 0,00400 M Dinitritosalz + 0,00994 M HOCOCH₃ + 0,00994 M NaOCOCH₃. — Das feste Salzpräparat (Nr. 7) vor Bereitung der Versuchslösung etwa 17 Stunden bei Zimmertemperatur luftgetrocknet.

$$\log (E_V - 0,1982) = 0,4581 - 1 - 1,54 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,483	0,485	177,5	0,354	0,351
40,8	0,446	0,447	205,9	0,336	0,337
77,2	0,414	0,417	237,6	0,328	0,322
107,6	0,396	0,394	276,9	0,302	0,306
143,1	0,372	0,371	313,1	0,291	0,293

In den Tabellen 1—5 sind die zu verschiedenen Zeitdifferenzen $t - t_0$ gehörigen E_V -Werte zusammengestellt. Jeder E_V -Wert ist der Mittelwert von 4—5 Bestimmungen; t ist der entsprechende t -Mittelwert. Das erste (E_V, t)-Paar jeder Messungsreihe wird mit (E_V^0, t_0) bezeichnet. Im Haupte der Tabellen wird die Zusammensetzung der Versuchslösung und die Trockenzeit des benutzten Salzpräparates angegeben. Die in der Tabelle 4 gewählten Messungszeiten sind zum Studium der Extinktionsveränderungen beim letzteren Teil der Umwandlung des Dinitritosalzes geeignet. Man findet, dass die Extink-

Tabelle 4. Die Isomerisation bei 20,0° C in wässriger Lösung der Zusammensetzung: 0,00378 M Dinitritosalz + 0,00994 M HOCOCH₃ + 0,00994 M NaOCOCH₃. — Das feste Salzpräparat (Nr. 8) vor Bereitung der Versuchslösung etwa 11 Stunden bei Zimmertemperatur luftgetrocknet.

$$\log (E_V - 0,1868) = 0,5050 - 1 - 1,53 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,506	0,507	930,0	0,193	0,199
583,0	0,228	0,228	980	0,186	—
615,0	0,224	0,223	1022	0,190	—
644,3	0,220	0,220	1062	0,186	—
677,3	0,215	0,216	1091	0,186	—
721,0	0,209	0,212	1272	0,185	—
790,8	0,201	0,207	1312	0,189	—
822,4	0,196	0,204	1343	0,187	—
854,0	0,194	0,203	2140	0,186	—
887,2	0,194	0,201	5037	0,187	—

Tabelle 5. Die Isomerisation bei 20,0° C in wässriger Lösung der Zusammensetzung: 0,0037 M Dinitritosalz + 0,00994 M HOCOCH₃ + 0,00994 M NaOCOCH₃. — Das feste Salzpräparat (Nr. 9) nach Waschen mit Alkohol und Äther und Durchsaugen von Luft unmittelbar zur Bereitung der Versuchslösung benutzt.

$$\log (E_V - 0,1809) = 0,4646 - 1 - 1,55 \cdot 10^{-3} \cdot (t - t_0)$$

$t - t_0$ Minuten	E_V		$t - t_0$ Minuten	E_V	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	0,474	0,472	208,7	0,316	0,319
34,6	0,446	0,439	252,2	0,300	0,299
69,8	0,420	0,408	287,3	0,282	0,285
114,9	0,375	0,374	1247	0,178	—
162,7	0,341	0,344	1268	0,184	—

tion E_V mit wachsender Zeit kontinuierlich abnimmt und sich einem Grenzwert nähert. Sie bleibt dann tagelang mit unregelmässigen, kleinen Fluktuationen praktisch konstant. Das geht besonders gut aus den Tabellen 1, 2 und 4 hervor. Dieser Grenzwert E_G kommt dem Extinktionswert einer Versuchslösung sehr nahe, den man durch Ersatz der Dinitrito- mit der Dinitro-ver-

Tabelle 6. Zusammenfassung der gefundenen k -Werte in den Interpolationsformeln

$$\log (E_V - E_G) = \log (E_V^0 - E_G) - k (t - t_0)$$

Tabelle Nr.	Trockenzeit des Präparates in h	$k \cdot 10^3$
1	45	$1,51 \pm 0,02$
2	23	$1,52 \pm 0,02$
3	17	$1,54 \pm 0,04$
4	11	$1,53 \pm 0,02$
5	0	$1,55 \pm 0,04$
	Mittelwert	1,53

bindung erhält. So lässt sich aus den Tabellen 1 und 2 für $0,00400 M$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2(\text{ONO})_2]\text{NO}_3$ in $0,00973$ bzw. $0,00994 M$ Acetatpufferlösung der mittlere Grenzwert $E_G = 0,198$ berechnen, während die Lösung $0,00400 M$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 + 0,00999 M$ $\text{HOCOCH}_3 + 0,00999 M$ NaOCOCH_3 in derselben Küvette den Extinktionswert $0,190$ zeigte. Das im letzteren Falle verwendete Salz war dadurch bereitet, dass die feste Dinitritverbindung bei 30°C drei Tage und 20°C 42 Tage lang im Dunkel trocken aufbewahrt wurde. Es scheint also berechtigt, zu schliessen, dass die Isomerisation (2) vollständig von links nach rechts verläuft.

Mit Ausgangspunkt von den Ergebnissen früherer Arbeiten dieser Reihe lag es nahe, die gefundenen $\log (E_V - E_G)$ -Werte graphisch gegen die $(t - t_0)$ -Werte einzuzeichnen. Es zeigte sich, dass für jede Versuchsreihe die resultierenden Punkte mit guter Annäherung auf einer Geraden lagen. Ihr Winkelkoeffizient k und ihre Ordinate im Nullpunkt $\log (E_V^0 - E_G)$ konnten graphisch bestimmt werden. Mit Hilfe der so erhaltenen Daten wurden die Interpolationsformeln ermittelt, die in den Tabellen angegeben sind. Die nach diesen Formeln berechneten E_V -Werte sind neben den gefundenen verzeichnet.

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die k -Werte der verschiedenen Versuchsreihen. Sie stimmen mit einander sehr gut überein. Man findet weiter, dass eine Steigerung der Trockenzeit des verwendeten festen Salzpräparates bis zu etwa 45 Stunden keine merkliche Änderung von k mit sich bringt. Es gilt also folgender Zusammenhang

$$E_V - E_G = (E_V^0 - E_G) \cdot 10^{-0,00153 (t - t_0)} \quad (3)$$

oder

$$E_V - E_G = (E_V^0 - E_G) \cdot e^{-0,00352 (t - t_0)} \quad (4)$$

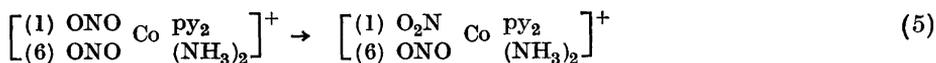
Will man die hier experimentell untersuchte Isomerisation von dem 1,6-Dinitritodipyridindiamminkobalt(III)-ion $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ONO} \\ (6) \text{ONO} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{PY}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right]^+$ theoretisch behandeln, so macht die Erfahrung von anderen Gebieten der physikalischen Chemie, z. B. von dem der Dissoziation der mehrbasischen Säuren und der Verseifung ihrer Ester, die Annahme wahrscheinlich, dass diese Isomerisation *stufenweise*, d. h. über ein Nitronitritodipyridindiamminion $\left[\begin{array}{c} (1) \text{O}_2\text{N} \\ (6) \text{ONO} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{PY}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right]^+$ als Zwischenglied vor sich geht.

Bei Bereitung einer *M*-molaren Lösung des Salzes seien im Auflösungs- augenblicke wegen der Isomerisation im *f e s t e n* Zustande von den *M* Molen in einem Liter der Lösung nur *a* Mole unverändertes Dinitritosalz, *b* Mole in Nitronitritosalz und *c* Mole in Dinitrosalz umgewandelt. Nach *t* Minuten seien durch die Isomerisation in der Lösung *x* Mole Dinitrito- in Nitronitrito- und *y* Mole Nitronitrito- in Dinitroverbindung übergeführt. Man habe also, falls man die Zeit *t* von dem Auflösungsaugeblicke rechnet und alle Salze vollständig ionisiert sind, folgende Komplexionenkonzentrationen in der Lösung:

Tabelle 7. Komplexionenkonzentrationen.

Zeit in Minuten	Komplexionenkonzentrationen in Grammionen/Lit.		
	Dinitrito- ion	Nitronitrito- ion	Dinitro- ion
0	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>b</i> + <i>x</i> — <i>y</i>	<i>c</i> + <i>y</i>

Da die Umwandlung des Nitritopentamminkobalt (III)-ions, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ONO}]^{2+}$, in das entsprechende Nitroion nach den Resultaten der vorigen Untersuchungen in Lösung wie in fester Phase monomolekular verläuft, scheint es berechtigt, anzunehmen, dass auch die beiden Isomerisationen



und



dem monomolekularen Schema folgen. Die Geschwindigkeitskonstanten für (5) und (6) seien mit k_1 und k_2 bezeichnet. Dann müssen folgende Gleichungen gelten:

$$a + b + c = M \quad (7)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) \quad (8)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (b + x - y) \quad (9)$$

Schon a priori ist es wahrscheinlich, dass k_1 und k_2 zwar von derselben Grössenordnung, aber nicht gleich sind. Rein statistisch wäre zu erwarten, dass k_1 doppelt so gross wie k_2 sei, denn das Dinitritoion kann auf zwei Wegen, nämlich durch die Umlagerung jeder der beiden ONO-Gruppen für sich in das Nitronitritoion übergehen, während letztgenanntes Ion nur eine umwandelbare ONO-Gruppe besitzt. Deshalb wird in der folgenden Auseinandersetzung der Fall $k_1 = k_2$ ausgeschlossen.

Aus der mittleren der drei obigen Gleichungen folgt unmittelbar

$$x = a - a \cdot e^{-k_1 t} \quad (10)$$

Durch Einsetzung in (9) kommt man weiter zu der Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dt} + k_2 \cdot y = k_2 (a + b) - ak_2 \cdot e^{-k_1 t} \quad (11)$$

die folgende allgemeine Lösung hat:

$$y = a + b + a \cdot \frac{k_2}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 t} - \left[\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right] \cdot e^{-k_2 t} \quad (12)$$

Aus den obigen Ausdrücken (10) und (12) für x und y lassen sich die Ionenkonzentrationen beim Zeitpunkte t berechnen (vgl. Tabelle 7). Die Dinitritoionenkonzentration wird:

$$a - x = a \cdot e^{-k_1 t} \quad (13)$$

die Nitronitritoionenkonzentration

$$b + x - y = -\frac{ak_1}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 t} + \left[\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right] \cdot e^{-k_2 t} \quad (14)$$

und die Dinitroionenkonzentration

$$c + y = a + b + c + \frac{ak_2}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 t} - \left[\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right] \cdot e^{-k_2 t} \quad (15)$$

Die lichtabsorbierende Schichtdicke der Versuchslösung sei d cm und die molekularen Extinktionskoeffizienten der Dinitrito-, der Nitronitrito- und der Dinitroverbindung seien α_1 , α_2 und α_3 . Under Voraussetzung, dass Beers Gesetz für alle drei Salze gilt, findet man für die Extinktion E_V der Versuchslösung beim Zeitpunkte t :

$$E_V = d\alpha_1 a e^{-k_1 t} - \frac{d\alpha_2 a k_1}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 t} + d\alpha_2 \left[\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right] \cdot e^{-k_2 t} + \\ + d\alpha_3 a + d\alpha_3 b + d\alpha_3 c + \frac{d\alpha_3 a k_2}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 t} - d\alpha_3 \left[\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right] \cdot e^{-k_2 t} \quad (16)$$

oder vereinfacht

$$\frac{E_V}{d} = \alpha_3 (a + b + c) + a \left(\alpha_1 - \alpha_2 \cdot \frac{k_1}{k_1 - k_2} + \alpha_3 \cdot \frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) e^{-k_1 t} + \\ + (\alpha_2 - \alpha_3) \left(\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right) e^{-k_2 t} \quad (17)$$

E_G ist die Extinktion der Versuchslösung, wenn die Isomerisation zu Ende gegangen ist, d. h. wenn alles vorhandene Komplexsalz in die Dinitroform umgewandelt ist. E_G kann als der Grenzwert betrachtet werden, dem sich E_V für unendlich grosse t -Werte nähert. Aus (17) folgt deshalb

$$\frac{E_G}{d} = \alpha_3 (a + b + c) \quad (18)$$

und aus (17) und (18)

$$E_V - E_G = ad \left(\alpha_1 - \alpha_2 \cdot \frac{k_1}{k_1 - k_2} + \alpha_3 \cdot \frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) e^{-k_1 t} + \\ + d (\alpha_2 - \alpha_3) \left(\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right) \cdot e^{-k_2 t} \quad (19)$$

In ein und derselben Versuchsreihe sind die Koeffizienten von $e^{-k_1 t}$ und $e^{-k_2 t}$ beide Konstanten, die mit A und B bezeichnet seien. Das gibt

$$E_V - E_G = A \cdot e^{-k_1 t} + B \cdot e^{-k_2 t} \quad (20)$$

wenn

$$A = ad \left(\alpha_1 - \alpha_2 \cdot \frac{k_1}{k_1 - k_2} + \alpha_3 \cdot \frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) \quad (21)$$

bzw.

$$B = d (\alpha_2 - \alpha_3) \left(\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right) \quad (22)$$

Andererseits konnten für eine gegebene Versuchsreihe die Resultate der Extinktionsmessungen nach (4) in einer Formel

$$E_V - E_G = (E_V^0 - E_G) e^{k_n t_0} \cdot e^{-k_n t} \quad (23)$$

zusammengefasst werden. k_n ist gleich 0,00352. t ist die Zeit von einem willkürlichen Nullpunkt gerechnet und t_0 der Zeitpunkt der ersten Messung. Als Nullpunkt sei hier wie in der obigen theoretischen Diskussion der Auflösungs Augenblick des festen Komplexsalzes gewählt. Dann kann (23) folgenderweise vereinfacht werden:

$$E_V - E_G = C \cdot e^{-k_n t} \quad (24)$$

wo C eine für jede Versuchsreihe charakteristische Konstante ist, die durch die Formel

$$C = (E_V^0 - E_G) e^{k_n t_0} \quad (25)$$

berechnet werden kann.

Es entsteht nun die Frage, unter welchen Bedingungen die empirische Gleichung (24) mit der theoretischen (20) in Einklang zu bringen ist, d. h. für welche Werte der Konstanten k_1 , k_2 , A und B man berechtigt ist,

$$C \cdot e^{-k_n t} = A \cdot e^{-k_1 t} + B \cdot e^{-k_2 t} \quad (26)$$

zu setzen. Dabei muss man sich erstens erinnern, dass k_1 wahrscheinlich zwar grösser als k_2 , aber etwa von derselben Grössenordnung wie k_2 ist. Weiter nimmt E_V mit wachsender Zeit ab, und E_G ist kleiner als E_V ; α_3 ist also auch kleiner als α_1 . Es ist ebenfalls zu erwarten, dass α_2 zwischen α_1 und α_3 liegt, d. h. dass

$$\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3 \quad (27)$$

Man könnte sich nun denken, dass die Umwandlung des festen Salzes vor der Auflösung in Wasser so weit fortgeschritten sei, dass im Auflösungs Augen-

blicke keine Dinitritioionen mehr vorhanden wären. Dann müsste in allen Formeln a gleich Null gesetzt werden und nach (21) A verschwinden. Nach (22) und (26) würde weiter k_n gleich k_2 und C gleich $d(a_2 - a_3) \cdot b$ sein. Dieser Erklärungsgrund ist aber sehr unwahrscheinlich, denn die Isomerisation in fester Phase geht sehr langsam vor sich (siehe S. 660 oben) und kann besonders im letzten Versuche (Tabelle 5), wo das Salz schon etwa 50 Minuten nach seiner Herstellung aufgelöst war, keine vollständige Umwandlung der Dinitritform verursachen.

A kann aber auch dadurch verschwinden, dass in (21) die Parenthese

$$\alpha_1 - \alpha_2 \cdot \frac{k_1}{k_1 - k_2} + \alpha_3 \cdot \frac{k_2}{k_1 - k_2} \quad (28)$$

gleich Null wird. Daraus würde folgen, dass $k_n = k_2$ und $C = B$ seien. k_1 liesse sich nicht berechnen. Diese Annahme wird jedenfalls von den Versuchsdaten nicht widersprochen. Wenn man von dem statistischen Verhältnis $k_1/k_2 = 2$ ausgeht, wird der fragliche Ausdruck zu $\alpha_1 - 2\alpha_2 + \alpha_3$ vereinfacht, und falls α_2 der Mittelwert von α_1 und α_3 ist, nimmt dies Trinomium den Wert Null an. Es soll aber stark betont werden, dass man auch, wenn die Beziehungen $k_1/k_2 = 2$ und $\alpha_2 = \frac{1}{2} \cdot (\alpha_1 + \alpha_3)$ theoretisch möglich sind, aus dem vorliegenden Versuchsmaterial auf ihre Richtigkeit natürlich nicht schliessen darf. Der exakte oder annähernde Nullwert des ursprünglichen Ausdruckes (28) kann ja durch mehrere andere Zusammenhänge zwischen den eingehenden Konstanten verursacht werden.

Gleichung (26) könnte auch in dem Falle für alle t -Werte gelten, dass $B = 0$, $C = A$ und $k_1 = k_n$ wären. Da α_2 mit grösster Wahrscheinlichkeit von α_3 verschieden ist, a und $b \geq 0$, k_1 und $k_1 - k_2 > 0$ sind, kann B aber nur für $a = b = 0$, d. h. wenn die Isomerisation ganz zu Ende ist, den Wert Null annehmen.

Es ist schliesslich folgendes zu beachten: Wenn die experimentell bestimmbare Grösse $E_V - E_G$ nach (20) eine Summe oder Differenz von zwei e -Funktionen wäre, dann würde sich, falls man $\log(E_V - E_G)$ gegen t graphisch repräsentierte, eine gekrümmte Kurve ergeben, die eventuell in einem begrenzten t -Gebiet annähernd als eine Gerade betrachtet werden könnte. In Wirklichkeit resultierten Punkte, die über ein sehr grosses Zeitintervall ($0 \leq t - t_0 < \text{etwa } 700 \text{ Minuten}$) nahe an einer Gerade lagen. Für grössere $(t - t_0)$ -Werte fielen die Punkte etwas unter die Linie (vgl. Tabelle 4). Hier befindet sich das System aber so nahe an seinem Endzustand, dass $E_V - E_G$ sehr klein ist und von den Versuchsfehlern äusserst stark beeinflusst wird. Die genannte Abweichung von der Geraden entspricht übrigens einer grös-

seren Abfallsgeschwindigkeit der Extinktion E_V als in dem früheren $(t - t_0)$ -Gebiete, während man, falls $(E_V - E_G)$ eine t -Funktion von der Form (20) wäre, eine Verminderung der Isomerisationsgeschwindigkeit zu erwarten hätte, denn für grosse t -Werte müsste die langsamer abfallende Funktion $e^{-k_2 t}$ vorherrschen ($k_2 < k_1$).

Nach der obigen Erörterung scheint es also möglich, die Versuchsergebnisse theoretisch nur so zu deuten, dass in den Gleichungen (20) und (21) der Ausdruck $a_1 - a_2 \cdot \frac{k_1}{k_1 - k_2} + a_3 \cdot \frac{k_2}{k_1 - k_2}$ und damit A exakt oder annähernd Null wird und k_2 gleich der experimentell bestimmten Konstante k_n ist. k_1 kann aber aus den Versuchsdaten nicht berechnet werden.

Untersuchungen über die Isomerisation anderer komplexen Kobaltverbindungen mit zwei Nitritgruppen in der inneren Sphäre sind im Gange.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Umwandlung von 1,6-Dinitritodipyridindiamminkobalt (III)-nitrat in die entsprechende Dinitro-Verbindung in acetatpufferhaltiger Lösung von der Zusammensetzung



wird bei 20,0° C extinktiometrisch untersucht; a ist etwa 0,004 und b 0,01.

2. Die Isomerisation ist mit einer Farbenänderung der Lösung von rotbraun in gelborange begleitet.

3. Die Extinktion der Versuchslösung E_V in ein und derselben Küvette von etwa 3 cm Dicke und für Licht von der Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ wird mit Hilfe von zwei Multiplikatorphotozellen nach einer früher beschriebenen Methode bestimmt.

4. Es zeigt sich, dass die Extinktion E_V mit wachsender Zeit abnimmt und sich einem Grenzwert E_G kontinuierlich nähert. Sie bleibt dann während mehrerer Tage innerhalb der Versuchsfehlergrenzen konstant. Dieser Grenzwert kommt dem Extinktionswert der Lösung



sehr nahe. Das ursprüngliche Salz scheint also vollständig in die Dinitroverbindung überzugehen.

5. Es wird gefunden, dass die Gleichung

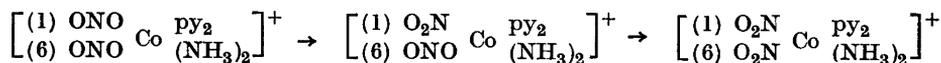
$${}^{10}\log (E_V - E_G) = {}^{10}\log (E_V^0 - E_G) - k (t - t_0)$$

oder die mit dieser gleichwertigen

$$E_V - E_G = (E_V^0 - E_G) \cdot e^{-k_n \cdot (t-t_0)}$$

gilt. E_V^0 und t_0 sind die zur ersten Messung jeder Versuchsreihe gehörigen Werte der Extinktion und Zeit; t und t_0 werden in Minuten angegeben, k ist gleich $1,53 \cdot 10^{-3}$ und k_n gleich $3,52 \cdot 10^{-3}$. Die Trockenzeit und damit auch das Alter des benutzten festen Salzpräparates übt praktisch keinen Einfluss auf den k -Wert aus.

6. Die Resultate werden unter der Annahme theoretisch erörtert, dass die Isomerisation stufenweise nach dem Schema



vor sich geht.

7. Dann ergibt sich der Zusammenhang

$$E_V - E_G = A \cdot e^{-k_1 t} + B \cdot e^{-k_2 t} \quad \text{mit}$$

$$A = ad \left(\alpha_1 - \alpha_2 \cdot \frac{k_1}{k_1 - k_2} + \alpha_3 \cdot \frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) \quad \text{und}$$

$$B = d (\alpha_2 - \alpha_3) \left(\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right)$$

α_1 , α_2 und α_3 sind die molekularen Extinktionskoeffizienten der Dinitrito-, der Nitronitrito- und der Dinitro-ionen, a und b die Konzentrationen der beiden ersten Ionenarten im Auflösungsaugenblicke, d die lichtabsorbierende Schichtdicke sowie k_1 und k_2 die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung der Dinitrito- in die Nitronitritoform, bzw. für die der letzteren in die Dinitroform.

8. Der obige theoretische Ausdruck für $E_V - E_G$ kann, wie es scheint, mit der empirischen nur so in Einklang gebracht werden, dass die Parenthese $\alpha_1 - \alpha_2 \cdot \frac{k_1}{k_1 - k_2} + \alpha_3 \cdot \frac{k_2}{k_1 - k_2}$ und damit A exakt oder annähernd gleich Null wird. Dann muss die experimentell gefundene Konstante k_n ($= 3,52 \cdot 10^{-3}$) gleich der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisation

der Nitronitritoionen sein. k_1 lässt sich nicht aus dem Versuchsmaterial berechnen.

9. Rein statistisch ist es zu erwarten, dass $k_1 = 2 k_2$ wäre.

Die grundlegenden Synthesen dieser Arbeit sind im Sommer 1945 im Chemischen Institut der Universität zu Uppsala ausgeführt worden. Ich danke dessen Vorstand, Herrn Professor Dr. G. Hägg, herzlichst für seine Gastfreiheit und Entgegenkommen.

Die Arbeit ist dieses Jahr im Chemischen Institut der Universität zu Lund wieder aufgenommen und abgeschlossen worden. Dem Institutionsvorstand, Herrn Professor Dr. S. Bodforss, bin ich zu grossem Dank verpflichtet. Er hat mir Geldmittel zur Anstellung einer Assistentin zur Verfügung gestellt. Dieser Assistentin, Fräulein Rut Landqvist, habe ich für gute Mithilfe zu danken.

LITERATUR

1. Adell, B. *Z. anorg. Chem.* **252** (1944) 272.
2. Adell, B. *Svensk Kem. Tid.* **56** (1944) 318.
3. Adell, B. *Svensk Kem. Tid.* **57** (1945) 260.
4. Adell, B. und Thölin, G. *Acta Chem. Scand.* **1** (1947) 624.
5. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 786.
6. Jörgensen, S. M. *Z. anorg. Chem.* **17** (1898) 476.
7. Nach Riesenfeld, E. H. und Klement, R. *Z. anorg. Chem.* **124** (1922) 10.
8. Nach Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 472.
9. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 785.
10. Bodforss, S. und Adell, B. *The Svedberg 1884 30/8 1944*, Uppsala und Stockholm, (1944) 33.

Eingegangen am 22. August 1947.