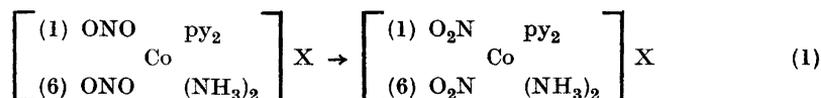


Kinetische Untersuchungen über die Umwandlung von 1,6-Dinitrito- in 1,6-Dinitrodipyridindiamminkobalt(III)- nitrat in festem Zustande

BIRGER ADELL

Anorganische Abteilung, Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

Werner¹ hat vor etwa 40 Jahren gezeigt, dass von den 1,6-Dinitritodipyridindiamminalsalzen, die neu dargestellt als mehr oder weniger rote Kristalle auftreten, das Bromid, Jodid, Nitrat und Dithionat beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur in trockenem, festem Zustande allmählich ihre Farbe verändern und mit der Zeit immer gelber werden. Das hängt nach Werner mit der Isomerisation



zusammen. Nur bei dem Rhodanid fand er keine merkliche Farbenänderung.

Die Zeit zur vollständigen Isomerisation der obigen unbeständigen Dinitritosalze bei Zimmertemperatur wurde von Werner auf einige Wochen geschätzt. Die stabilen gelben Isomeren konnten durch Erhitzen während 1 bis 1 1/2 Stunden auf 60° im Trockenschrank dargestellt und durch Umkristallisation gereinigt werden.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde eine möglichst genaue Bestimmung der Geschwindigkeit der erwähnten Umwandlung bei dem festen Nitrat bezweckt. Sie wurde extinktiometrisch mit Hilfe von Licht der Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ und bei den Temperaturen 20°, 30° und 40° C durchgeführt. Wenn man von immer älteren Proben des Salzes eine Lösung gegebener Konzentration bereitet, so nimmt nämlich die Extinktion der Lösung bei konstanter Schichtdicke mit der Zeit ab. Die Resultate waren mit denjenigen früherer

Untersuchungen über die Farbenänderungs- und Isomerisationsgeschwindigkeit von festem Nitritopentamminkobalt(III)-chlorid und -nitrat zu vergleichen^{2, 3}.

1. DIE VERWENDETE APPARATUR

Zur Mehrzahl der Extinktionsmessungen wurde die in einer vorigen Arbeit⁴ beschriebene Apparatur mit zwei möglichst gleichen in Kompensationsschaltung arbeitenden Multiplikatorphotozellen benutzt. Zur Monochromatisierung diente ein Schottches Didymglasfilter für die fragliche Wellenlänge. Da die in der erwähnten Arbeit besprochenen Philips' Zellen 3520 nicht mehr zu beschaffen waren, wurden sie mit zwei amerikanischen Multiplikatorphotozellen vom Typus RCA 1P 22 ersetzt. Diese fordern aber eine bedeutend höhere Betriebsanodenspannung (1250 Volt) und haben eine ganz andere Elektrodenanordnung (9-Stufentypus) als die früher verwendeten. Deshalb wurde ein neuer Spannungsstabilisator und Spannungsverteiler gebaut. Dessen Konstruktion verdankt unser Institut Herrn Assistenten L. Stigmark.

Um bei den neuen Photozellen die Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtstärke zu prüfen, wurde mit ihnen die Ableichungsgeschwindigkeit von Phenolphthalein in starker Natronlauge bei 20° C bestimmt. Die Messmethodik und die Versuchslösung (0,0003 M Phenolphthalein + 0,100 M NaOH + 0,100 M Na₂SO₄) wie die Wellenlänge $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ waren dieselben wie die von Bodfors und Adell⁴ benutzten. Die Reaktion zwischen Phenolphthalein und Hydroxylionen führt zu einem Gleichgewichtszustand. Wenn dieser erreicht ist, sei die Extinktion der Versuchslösung bei der fraglichen Schichtdicke (hier 2,6 cm) gleich E_j . Für zwei zu den Zeitpunkten t_1 und t_2 gemessene Extinktionswerte E_1 und E_2 derselben Versuchslösung soll dann der Zusammenhang

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{E_1 - E_j}{E_2 - E_j} \quad (2)$$

gelten. k ist die Summe der monomolekularen Konstanten für die beiden entgegengesetzten Reaktionsrichtungen (Vgl. Bodfors und Leden⁵). Um die Gültigkeit der Gleichung (2) graphisch zu prüfen, kann man sie besser in der Form

$$\log (E - E_j) = \log (E_0 - E_j) - k \cdot t \quad (3)$$

schreiben, wo E_0 und E die zu den Zeitpunkten 0 und t gehörigen Extinktionswerte sind. $\log (E_0 - E_j)$ soll somit eine Konstante und $\log (E - E_j)$ eine lineare Funktion von t sein.

Die Extinktion E der Versuchslösung wurde mit Intervallen von 1–2 Minuten bestimmt, und E_j konnte als der Grenzwert von E nach einigen Stunden gemessen werden. Es zeigte sich, dass die zusammengehörigen Werte von $\log (E - E_j)$ und t graphisch Punkte gaben, die sehr nahe an einer Geraden mit der Gleichung

$$\log (E - 0,1223) = 0,6612 - 1 - 0,0366 \cdot t \quad (4)$$

lagen. t war dabei in Minuten gerechnet.

In Tabelle 1 sind die nach (4) berechneten E-Werte mit den entsprechenden gefundenen zusammengestellt.

Tabelle 1. Die Abbleichung des Phenolphthaleins bei 20° C in der Lösung: 0,0003 M Phenolphthalein + 0,100 M NaOH + 0,100 M Na₂SO₄. $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

Zeit <i>t</i> in Min.	<i>E</i>		Zeit <i>t</i> in Min.	<i>E</i>	
	nach(4)ber.	gef.		nach(4)ber.	gef.
0	0,581	0,585	18,08	0,222	0,223
1,16	0,538	0,537	19,25	0,213	0,213
6,25	0,393	0,389	20,35	0,205	0,206
7,49	0,366	0,365	22,43	0,192	0,192
8,89	0,336	0,341	23,58	0,185	0,185
10,00	0,320	0,322	24,62	0,180	0,179
11,09	0,302	0,304	25,79	0,174	0,173
13,58	0,268	0,269	28,06	0,165	0,164
14,66	0,256	0,258	29,48	0,160	0,161
15,73	0,244	0,243			

Die Konstante $k = 0,0366$ in Gleichung (4) liegt der aus der Arbeit von Bodfors und Adell⁴ hervorgehenden $k = 0,0361$ sehr nahe. Aus der guten Übereinstimmung der zusammengehörigen gefundenen und berechneten *E*-Werte der Tabelle 1 wurde auf eine genügende Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom der Zellen geschlossen.

Bei feuchtem und warmem Wetter (wie im Mai 1949) zeigte es sich aber schwierig, die Luftfeuchtigkeit in dem verhältnismässig kalten Arbeitszimmer mit der konstanten Temperatur 20,0° C hinreichend niedrig zu halten, und Isolationsschwierigkeiten konnten da eine erhebliche Unsicherheit der Extinktionsmessungen mit diesem Apparate verursachen.

Dann wurden diese Messungen statt dessen mit Hilfe eines Beckman-Quarz-Spektrophotometers (Modell DU) ausgeführt. Das war im hiesigen Institut für kinetische Messungen in der Weise erheblich verbessert worden, dass die Lichtquelle etwa 50 cm von dem Küvettenhaus des Apparates entfernt worden war. Eine Temperatursteigerung der Versuchslösung während der Extinktionsmessungen wegen Wärmestrahlung aus der Lampe konnte so im wesentlichen eliminiert werden. Ein mit Thermostatenwasser durchspülbarer Kühlblock bildete ausserdem eine der Wände des Küvettenhauses. Um trotz der grossen Entfernung der Lampe eine hinreichend starke Beleuchtung der Eingangsspalte zu erhalten, war eine Sammellinse zwischen die Lampe und den Diagonalspiegel eingesetzt. — Mit dieser Apparatur wurden die Messungsreihen 26 a; 27 a und 28 a ganz, wie die Reihen 24 a und 25 a teilweise durchgeführt. (Vgl. die Tabellen 10, 7, 6, 15 und 11 unten).

2. DAS BENUTZTE INSTABILE SALZ UND SEINE ENTWÄSSERUNG

Das zu benutzende feste 1,6-Dinitritodipyridindiamminkobalt(III)nitrat. $[(\text{ONO})_2\text{Co py}_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde wie früher beschrieben⁶ hauptsächlich nach Werner und Jörgensen dargestellt. Durch gravimetrische Bestimmung des Kobaltgehaltes wurde die Reinheit jedes Syntheseproduktes geprüft (Vgl. Adell und Thölin³).

Nun war es von Anfang an zu erwarten, und wurde durch Vorversuche auch bestätigt, dass es viel grössere Schwierigkeiten bereiten werde, der Isomerisation des festen kristallwasserhaltigen Salzes als der des kristallwasserfreien quantitativ zu folgen, denn das Salz muss ja während des Versuches längere Zeit im Thermostat trocken, aber mit unverändertem Kristallwassergehalt aufbewahrt werden. Eine Änderung des Kristallwassergehaltes könnte störend auf die Isomerisation des komplexen Kobaltions einwirken.

(Das feste 1,6-Dinitrodipyridindiamminkobalt(III)-nitrat hat auch ein Molekül Kristallwasser pro Molekül Komplexsalz. Das geht aus den Analysen dieser Arbeit hervor. Vgl. S. 8. In den Formeln Werners¹ ist das Wassermolekül weggefallen. Ein näheres Studium seiner Analysen zeigt aber, dass dies nur von einem Übersehen verursacht sein kann).

Es schien somit ratsam, in erster Hand die Umwandlung des kristallwasserfreien Dinitronitrats zu untersuchen. Nach einigen resultatlosen Versuchen, dies Salz durch Ausfällen mit organischen Lösungsmitteln aus einem mit der wasserhaltigen Verbindung gesättigten, wasserarmen Aceton-Wassergemisch herzustellen, gelang es durch Entwässerung des fein gepulverten kristallwasserhaltigen Nitrats in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd bei einem Druck von 0,08–0,15 mm Hg. Der Exsikkator wurde mit einer Kapselölpumpe evakuiert. Tabelle 2 gibt den Zusammenhang zwischen der Entwässerungszeit und dem gefundenen relativen Gewichtsverlust des Salzes wieder.

Tabelle 2. Relativer Gewichtsverlust von $[Co(ONO)_2 py_2(NH_3)_2]NO_3, 1H_2O$ bei Aufbewahrung über P_2O_5 und bei einem Druck von rund 0,1 mm Hg.

Zeit Stdn.	Verlust %	Zeit Stdn.	Verlust %
1,17	1,25	16,0	4,25
2,00	2,02	17,0	4,24
3,00	2,85	17,0	4,26
3,92	3,52	17,4	4,26
5,50	4,16	18,2	4,24
10,75	4,11	19,3	4,26
12,8	4,20	20,3	4,28
14,8	4,24	20,6	4,25

Die vollständige Entwässerung soll theoretisch eine Gewichtsabnahme von 4,26 % mit sich bringen und ist, wie die Tabelle zeigt, nach etwa 17 Stunden durchgeführt. Das wasserfreie Salz hat eine blass gelbbraune Farbe, die derjenigen des Dinitronitrats ziemlich nahe kommt, und man könnte anfänglich vielleicht befürchten, dass die Entwässerung von einer mehr oder weniger vollständigen Isomerisation des komplexen Kobaltions begleitet sei. Das dies nicht der Fall ist, wurde durch folgenden Versuch gezeigt. Von einem neu hergestellten Präparat des kristallwasserhaltigen Salzes wurde ein Teil in der obenangegebenen Weise entwässert, während der Rückstand bei derselben Tem-

peratur wie jene Portion trocken aufbewahrt wurde. Mit dem wasserfreien Nitrat wurde dann eine Lösung von der Zusammensetzung: 0,00400 *M* Nitrat + 0,00988 *M* HOCO · CH₃ + 0,00988 *M* NaOCO · CH₃ und von der Temperatur 20° C bereitet. Ihre Extinktion bei 2,6 cm Schichtdicke und für Licht der Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ konnte unmittelbar zu 0,427 bestimmt werden. Dann wurde aus dem kristallwasserhaltigen Nitrat schnell dieselbe Lösung wie oben bereitet. Sie zeigte (unter unveränderten Versuchsbedingungen) die Extinktion 0,415. Die die Entwässerung begleitende Extinktionsabnahme (2,8 %) war also ziemlich unbedeutend, und das wasserfreie Salz befand sich noch fern von dem Endzustand, wo es als Dinitronitrat in der obigen Lösung unter den fraglichen Umständen eine Extinktion von 0,1265 hätte zeigen sollen (Vgl. S. 9). (Die Lösung des kristallwasserhaltigen Salzes wurde etwa 25 Minute nach der des wasserfreien hergestellt, und die Umwandlung des ersteren Salzes in der Zwischenzeit kann man wegen ihrer kleinen Geschwindigkeit bei Zimmertemperatur unberücksichtigt lassen.)

3. BEREITUNG DER FESTEN PROBEN

Die Proben einer kinetischen Versuchsreihe liessen sich im allgemeinen auf folgende Weise bereiten. Das neu synthetisierte kristallwasserhaltige Nitrat wurde hinreichende Zeit, gewöhnlich über Nacht, in Vakuum entwässert. Dann wurde in jedes von 12–15 Gläschen eine berechnete Menge des wasserfreien Salzes eingewogen. Während des Wiegens, das rund 2 1/2 Stunden in Anspruch nahm, war die Hauptmasse des Salzes über Phosphorpentoxyd in einem Exsikkator aufbewahrt. Die Wäggläschen wurden so in einem Metallgestell aufgehängt, das seinerseits in einem mit Glasdeckel, Gummireifen und Metallklammer luftdicht zu verschliessenden Glaszylinder angebracht war. Der Zylinder war am Boden mit einer Phosphorpentoxydschicht beschickt und wurde schliesslich in einen Paraffinthermostat hineingestellt.

Bei dem obigen Verfahren hat man natürlich eine zu betrachtende Fehlerquelle darin, dass das wasserfreie Salz während des Einwiegens Wasser aus der Luft anziehen kann. Um den Einfluss von einem solchen Fehler zu erforschen, wurde eine offene Kristallisationsschale mit etwa 2,6 g des neu entwässerten, feinpulvrigen Nitrats in die Nähe der Wage gestellt. Ihr Inhalt wurde dann und wann umgerührt und ihr Gewicht von Zeit zu Zeit bestimmt. In Tabelle 3 sind die Resultate der ersten acht Wägungen gesammelt.

Tabelle 3. Relative Gewichtszunahme von entwässertem Komplexsalz an der Luft bei Zimmertemperatur.

Zeit (Stdn):	0,42;	1,0;	1,5;	2,0;	18,7;	19,7;	20,7;	21,7
Gewichtszunahme (Promille)	0,2;	0,5;	0,8;	1,1;	6,8;	7,2;	7,4;	7,7

Aus diesen Daten findet man graphisch, dass das Salz in offener Schale nach 2 1/2 Stunden etwa 1,5 0/100 an Gewicht hätte zunehmen sollen. Mit den Vorsichtsmassregeln, die beim Wiegen getroffen waren, muss die wirkliche Gewichtszunahme einer Probe durch Wasseraufnahme aber ganz zu vernachlässigen sein.

Natürlich hängt die Grösse einer derartigen Wasseraufnahme auch von dem Feuchtigkeitsgrad der Luft ab, und um von der fraglichen Fehlerquelle ganz frei zu werden, bin ich in den letzteren Kinetikreihen zu einem anderen Verfahren übergegangen, bei dem in jedes Gläschen eine berechnete Menge des kristallwasserhaltigen Salzes eingewogen wird. Alle Gläschen werden dann in den Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd hineingestellt, und nach Entwässerung in gewöhnlicher Weise werden sie schnell in den obenerwähnten Glaszylinder übergeführt. Bei diesem Verfahren wie bei dem vorigen wurde immer die Zusammensetzung des Entwässerungsproduktes durch Bestimmung seines Kobaltgehaltes kontrolliert.

4. DIE MENGE ETWAIGER ZERFALLSPRODUKTE

In diesem Zusammenhang entsteht die wichtige Frage, ob sich das Komplexsalz, wenn man es besonders bei 30° und 40° C längere Zeit verwahrt, nicht in gewissem Grade zersetzt. Werner¹ hat zwar gezeigt, dass es nach Erhitzen etwa 1 Stunde auf 60° C und nach Umkristallisation ein gelbes Produkt gab, das fast denselben Stickstoff- und Kobaltgehalt hatte wie das ursprüngliche Salz und das er als das isomere Dinitronitrat deutete. Man kann aber aus seinen Daten keine Schlüsse auf die Menge von etwaigen Zerfallprodukten ziehen. Deshalb wurde nach dem letzteren von den beiden oben erwähnten Verfahren berechnete Mengen von dem kristallwasserhaltigen, neudargestellten Salz aufgewogen, entwässert und bei 40° C verwahrt. Mit angemessenen Intervallen von einigen Tagen wurden Proben ausgenommen und auf ihren Kobaltgehalt analysiert. Tabelle 4 gibt die Resultate an.

Tabelle 4. Der Kobaltgehalt längere Zeit bei 40° C verwahrter Proben des entwässerten Komplexsalzes.

Zeit in Tagen:	2,32	4,13	7,16	10,06	12,00	13,00
% Kobalt:	14,59	14,57	14,66	14,62	14,60	14,54

Während der theoretische Kobaltgehalt des wasserfreien Salzes 14,54 % ist, liegen die gefundenen Werte zwar ein wenig höher (im Durchschnitt bei 14,59 %), steigen aber nicht mit wachsender Erwärmungszeit an. Es scheint somit berechtigt zu schliessen, dass ein eventueller Zerfall unter diesen Umständen höchst unbedeutend sein muss. Die Kinetikreihen bei 40° C streckten sich nie länger als über etwa 4 Tage.

Ein 194 Tage altes bei Zimmertemperatur im Dunkeln verwahrtes Präparat des kristallwasserhaltigen Salzes zeigte weiter bei Analyse einen Wassergehalt von 4,28 % und einen Kobaltgehalt von 13,87 %, während die theoretischen Werte 4,26 % bzw. 13,93 % sind. Das spricht dafür, dass auch bei Zimmertemperatur die Farbenänderung mit einer fast reinen Isomerisation in Zusammenhang steht.

5. FERTIGSTELLUNG DER VERSUCHSLÖSUNG

Das Gewicht jeder festen Probe der Kinetikreihen war so gewählt, dass diese nach Auflösen in einer berechneten Menge einer auf 20° C temperierten Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung 100 ml einer Versuchslösung der Zusammensetzung:

0,004 *M* Komplexsalz + *a M* NaOCOCH₃ + *a M* HOCOCH₃ geben sollte. *a* war dabei etwa 0,01. Um die zur Auflösung des Salzes nötige Zeit auf ein Minimum zu bringen, wurde die feste Probe mit dem Hauptteile der Pufferlösung in einen Erlenmeyerkolben gespült, dieser in den Wasserthermostat (mit der Temperatur 20,0° C) angebracht und das Gemisch mechanisch mit einem kleinen Glaspengel heftig umgerührt. Der Pendel war dabei an den Klöppel einer elektrischen Klingel befestigt. (Die Konstruktion dieses kleinen, gut funktionierenden Apparates verdanke ich unsrem Mechaniker, Herrn E. Hedenstjärna). Der Zeitpunkt des vollständigen Auflösens des Salzes wurde notiert und dann die Salzlösung mit dem Reste der Pufferlösung in einen Messkolben übergeführt und mit Wasser bis zu 100 ml Volumen verdünnt. Die Messküvette in dem auf 20° C temperierten Küvettenhaus konnte schliesslich mit der Versuchslösung gefüllt werden. In der älteren Apparatur mit Multiplikatorzellen war die lichtabsorbierende Schichtdicke 2,6 cm, in der Beckmanschen 3,0 cm.

6. DAS DINITRONITRAT UND DIE ENDEXTINKTION E_G

Es war von grundlegender Bedeutung für alle folgenden kinetischen Messungen, die Extinktion E_G einer Dinitronitratlösung mit der obigen Zusammensetzung und bei den genannten Schichtdicken für Licht der Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ zu kennen. Zu diesem Zwecke wurde $[\text{Co}(\text{ONO})_2\text{py}_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, 1 H₂O umkristallisiert und in drei Portionen in einem elektrischen Ofen bei etwa 60° C während bzw. 1,5; 2,25 und 3,25 Stunden erwärmt. Das Produkt, in einen Glasfildertiegel gebracht, wurde dann in wenigst möglicher Menge von 30-gradigem Wasser aufgelöst. Von der durchlaufenen Lösung wurde etwa die erste Hälfte für sich aufgenommen und die zweite für sich. Aus beiden konnte mit festem, feingepulvertem Natriumnitrat komplexes Kobaltnitrat ausgefällt werden. Die Niederschläge, mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet, wurden schliesslich mit Rücksicht auf ihren Kobaltgehalt (und in einigen Fällen) durch Entwässerung auf ihren Wassergehalt analysiert. Ein Teil von jedem wurde so zur Bereitung von Lösungen der oben genannten Zusammensetzung benutzt. Ihre Extinktion bei der Schichtdicke $d = 3,0 \text{ cm}$ und für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ liess sich mit dem Beckman-Spektrophotometer bestimmen.

Ein Präparat von dem kristallwasserfreien Dinitronitrat war weiter bei Zimmertemperatur in einer mit Urglas bedeckten Kristallisationsschale sich selbst während 89 Tage überlassen. Nach Auflösung in Wasser und Ausfällung mit festem Natriumnitrat wurde der Niederschlag auf seinen Kobaltgehalt analysiert und zu derselben Extinktionsmessung wie oben benutzt. Die Resultate finden sich in der Tabelle 5 wieder.

In dieser Tabelle sind diejenigen Präparate mit *a* oder *b* bezeichnet, die aus der zuerst bzw. zuletzt durchlaufenden Hälfte der Lösung des fraglichen Erhitzungsproduktes gefällt waren. Da das Dinitronitrat leichter löslich als

Tabelle 5. Analysen und Extinktionsmessungen an erhitzten oder alten, unkristallisierten Präparaten.

Präp. Nr.	Erhitz. zeit Stdh.	Alter Tage	% Co	% H ₂ O	E_G für $d=3,0$ cm
1a	1,5	--	—	—	0,163
1b	1,5	—	13,97	—	0,143
2a	2,25	—	13,95	4,36	0,148
2b	2,25	—	13,99	—	0,148
3a	3,25	—	13,95	4,21	0,152
3b	3,25	—	13,99	—	0,149
4	—	89	13,96	—	0,146

das Dinitronitrat ist (vgl. Werner¹), so muss man erwarten, dass, falls bei der Erhitzung die Isomerisation nicht vollständig sei, die rötliche Dinitritoform sich in dem ersten Lösungsteil anreichern würde. Präparat 1a hat auch eine deutlich grössere Extinktion für das benutzte Licht als 1b. Bei 2a und 2b findet man keinen derartigen Unterschied. Mit der längeren Erhitzungszeit soll die Isomerisation auch vollständiger werden. Eine ähnliche Extinktionsdifferenz tritt zwar bei 3a und 3b wieder auf, ist aber hier so klein, dass man mit Rücksicht auf die Versuchsfehler an ihrer reellen Existenz zweifeln kann. Überhaupt stimmen die E_G -Werte der Präparate 1b bis 3b untereinander gut überein. Falls die Umwandlung nach 2,25 Stunden Erhitzung noch unvollständig sei, müsste E_G fallen statt ein wenig steigen, wenn man zu den Präparaten 3 übergeht. Aus diesen Umständen und aus dem, dass das vierte, alte Präparat den naheliegenden E_G -Wert 0,146 zeigte, scheint es gerechtfertigt zu folgern, dass eine 0,004-molare Lösung des stabilen Isomeren für $\lambda = 546 \mu$ und die Schichtdicke 3,0 cm eine Extinktion von $0,148 \pm 0,001$ hat. Die Analyseresultate in der Tabelle 5 stimmen gut mit der Annahme, dass dies Isomere pro Molekül ein Molekül Kristallwasser enthält, was den Kobaltgehalt 13,93 % und den Wassergehalt 4,26 % fordert.

Eine nach einer Versuchsreihe übriggebliebene kleine Menge des kristallwasserhaltigen Nitrats wurde bei Zimmertemperatur und im Dunkeln mehrere Monate verwahrt. Nach 99 und 169 Tagen gab eine 0,004-M Lösung von diesem nicht umkristallisierten Salze unter den oben genannten Versuchsbedingungen die Extinktionswerte 0,140 bzw. 0,145. Eine 78 Tage alte Probe des bei 40° C gehaltenen, wasserfreien Salzes zeigte, zu derselben Konzentration aufgelöst und bei derselben Schichtdicke, die Extinktion 0,171.

Man hat also guten Grund anzunehmen, dass die Extinktion des Dinitritonitrats, unter festgelegten Versuchsbedingungen aufgelöst, sich mit wachsender Zeit derjenigen des Dinitronitrats nähert und dann innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler konstant bleibt.

Für die kinetischen Berechnungen unten habe ich den Endwert E_G der Extinktion einer 0,004-molaren Lösung des Salzes bei der Schichtdicke $d = 3,0$ cm gleich 0,146 gesetzt. (0,146 ist der Mittelwert von den letzten sechs Werten der Tabelle 5 nebst den beiden obigen 0,140 und 0,145). Für die mit den Multiplikatorphotozellen benutzten älteren Küvette mit $d = 2,6$ cm wird E_G dann gleich 0,1265. In einer früheren Arbeit ⁶ wurde für eine 0,004-molare Lösung in derselben Küvette der Grenzwert $E_G = 0,198$ verwendet. Das hängt damit zusammen, dass es damals richtig schien, ein Präparat des Salzes, das 3 Tage bei 30° C und 42 Tage bei 20° C verwahrt war, als vollständig isomerisiert zu betrachten. Die obigen Daten und die unten zu behandelnden Geschwindigkeitsmessungen zeigen aber nun, dass bei Zimmertemperatur die Umwandlung des festen Salzes in ihrer zweiten Stufe äusserst langsam vor sich geht und dass eine Probe mit dem obigen Temperaturschicksal nicht unbedeutend von seinem Endzustand entfernt ist. (Die von Werner ¹ auf einige Wochen geschätzte Zeit vollständiger Isomerisation ist also erheblich zu klein).

Die Extinktionsverhältnisse einer Lösung des Dinitritonitrats scheinen somit komplizierter zu sein als in der erwähnten vorigen Arbeit ⁶ angenommen wurde. Zwar nimmt die Extinktion derselben E_V mit der Zeit t nach einem monomolekularen Schema ab, erreicht einen Grenzwert E' und bleibt dann mehrere Tage konstant. Dieser Grenzwert ist aber grösser als die Extinktion einer gleichkonzentrierten Lösung des Dinitronitrats. Möglicherweise liegt im Endzustand ein Gleichgewicht der beiden Isomeren vor. Dieses Problem fordert aber ein eingehenderes Studium, das noch nicht durchgeführt ist.

7. DIE EXTRAPOLATION DER EXTINKTIONSWERTE AUF DEN ZEITPUNKT VOLLSTÄNDIGER AUFLÖSUNG DER FESTEN PROBE

Die Extinktion $(E_V)_T$ der immer 0,004-molaren Versuchslösung beim Zeitpunkt T der vollständigen Auflösung der festen Probe wurde durch graphische Extrapolation aus 10 bis 15 innerhalb etwa 40 Minuten und t Minuten nach T bestimmten Extinktionswerten $(E_V)_{T+t}$ der Versuchslösung ermittelt. Nach den Resultaten der oben besprochenen Arbeit ⁶ soll ja der Zusammenhang

$$\log [(E_V)_{T+t} - E'] = \log [(E_V)_T - E'] - kt \quad (5)$$

gelten. E' ist der erwähnte Grenzwert der Extinktion. Die gefundenen $\log [(E_V)_{T+t} - E']$ -Werte wurden gegen t eingezeichnet und durch die Punkte eine Gerade gezogen. Ihre Ordinate im Nullpunkt gab $\log [(E_V)_T - E']$ und damit $(E_V)_T$. (Vgl. Adell ²). Für die Schichtdicken $d = 2,6$ und $3,0$ cm wurde E' gleich $0,194$ bzw. $0,224$ gesetzt. Natürlich wäre es sehr vorteilhaft gewesen, wenn man wie bei den Nitritopentamminkobalt(III)-salzen ³ die Extinktionsänderung der Probelösung während der Messungen durch Zusatz von Salzsäure hätte verhindern können. Wie mehrere Versuchsreihen zeigten, ist dies aber hier nicht möglich. (Auf diese Reihen hoffe ich in einem späteren Aufsatz näher eingehen zu können). In salzsauren Lösungen mit der Konzentration $\leq 0,02$ Mol/Lit. fällt die Extinktion für $\lambda = 546 \mu$ nämlich monomolekular und ebenso schnell oder schneller als in der fraglichen Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung.

8. DIE PRIMÄREN VERSUCHSRESULTATE

Die Tabellen 6—17 enthalten die Resultate der kinetischen Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit des festen, wasserfreien Dinitritnitrats. Der Kürze wegen werden dort die zu dem Auflösungs Augenblick der festen Proben extrapolierten Extinktionswerte mit $(E_V)_{\text{gef.}}$ bezeichnet.

Tabelle 6. Versuchsreihe Nr. 28a. Temperatur $40,0^\circ \text{C}$. Die Extinktion mit Beckman-Spektrophotometer gemessen. Schichtdicke $3,0$ cm. Formel:

$$E_V - 0,146 = 0,204 \cdot 10^{-0,118 \cdot t} + 0,201 \cdot 10^{-0,00425 \cdot t}$$

$t(\text{Std. n.})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Std. n.})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,544	0,550	10,37	0,341	0,340
0,85	0,508	0,507	11,87	0,336	0,333
1,98	0,467	0,462	23,43	0,306	0,306
2,98	0,441	0,431	30,83	0,293	0,294
5,87	0,374	0,377	36,10	0,288	0,287
7,40	0,356	0,360	55,88	0,262	0,262
8,90	0,349	0,348			

Tabelle 7. Versuchsreihe Nr. 27a. Temperatur 40,0° C. Die Extinktion mit Beckman-Spektrophotometer gemessen. Schichtdicke 3,0 cm. Formel:

$$E_V - 0,146 = 0,208 \cdot 10^{-0,100 \cdot t} + 0,189 \cdot 10^{-0,00378 \cdot t}$$

<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,527	0,543	11,32	0,335	0,333
1,03	0,503	0,498	12,23	0,332	0,329
2,17	0,470	0,463	23,63	0,298	0,300
3,28	0,434	0,428	27,68	0,295	0,295
5,95	0,370	0,379	32,83	0,290	0,288
8,10	0,351	0,355	48,30	0,269	0,270
9,80	0,343	0,342	60,05	0,258	0,258

Tabelle 8. Versuchsreihe Nr. 18a. Temperatur 40,0° C. Die Extinktion mit zwei Multiplikatorphotozellen gemessen. Schichtdicke 2,6 cm. Formel:

$$E_V - 0,1265 = 0,144 \cdot 10^{-0,100 \cdot t} + 0,131 \cdot 10^{-0,00368 \cdot t}$$

<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,401	0,402	12,98	0,256	0,251
0,71	0,383	0,380	15,22	0,251	0,246
0,97	0,370	0,372	18,73	0,239	0,238
2,18	0,345	0,343	20,77	0,234	0,237
3,17	0,327	0,324	24,58	0,232	0,233
4,42	0,303	0,305	31,23	0,228	0,227
9,28	0,264	0,265	46,00	0,218	0,215
10,24	0,268	0,260	65,97	0,199	0,201
11,30	0,260	0,256	84,95	0,191	0,190

Tabelle 9. Versuchsreihe Nr. 12a. Temperatur 40,0° C. Die Extinktion mit zwei Multiplikatorphotozellen gemessen. Schichtdicke 2,6 cm. Formel:

$$E_V - 0,1265 = 0,147 \cdot 10^{-0,101 \cdot t} + 0,144 \cdot 10^{-0,00368 \cdot t}$$

<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,409	0,418	5,27	0,305	0,308
0,68	0,398	0,396	7,18	0,281	0,290
1,73	0,371	0,367	9,12	0,280	0,278
2,70	0,354	0,346	10,32	0,266	0,272
3,73	0,334	0,328	11,15	0,274	0,269

Tabelle 10. Versuchsreihe Nr. 26a. Temperatur 30,0° C. Die Extinktion mit Beckman-Spektrophotometer gemessen. Schichtdicke 3,0 cm. Formel:

$$E_V - 0,146 = 0,221 \cdot 10^{-0,0275 \cdot t} + 0,172 \cdot 10^{-0,00089 \cdot t}$$

<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,532	0,540	45,65	0,326	0,315
5,30	0,476	0,475	74,03	0,296	0,294
10,27	0,429	0,430	101,43	0,285	0,286
22,62	0,366	0,363	151,45	0,267	0,272
27,63	0,335	0,347	192,50	0,267	0,262
32,62	0,336	0,335	249,72	0,248	0,249

Tabelle 11. Versuchsreihe Nr. 25a. Temperatur 30,0° C. Die Extinktion der ersten fünf Probelösungen mit zwei Multiplikatorphotozellen, die der übrigen mit Beckman-Spektrophotometer gemessen. Alle Extinktionswerte auf die Schichtdicke 2,6 cm reduziert. Formel:

$$E_V - 0,1265 = 0,245 \cdot 10^{-0,0347 \cdot t} + 0,163 \cdot 10^{-0,00077 \cdot t}$$

<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,513	0,535	94,93	0,268	0,265
3,70	0,494	0,471	122,78	0,255	0,258
16,37	0,347	0,352	168,92	0,247	0,248
22,90	0,322	0,323	219,50	0,238	0,237
27,68	0,311	0,309	267,42	0,229	0,228

Tabelle 12. Versuchsreihe Nr. 23a. Temperatur 30,0° C. Die Extinktion mit zwei Multiplikatorphotozellen gemessen. Schichtdicke 2,6 cm. Formel:

$$E_V - 0,1265 = 0,188 \cdot 10^{-0,0400 \cdot t} + 0,184 \cdot 10^{-0,00100 \cdot t}$$

<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	<i>t</i> (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,485	0,499	33,05	0,307	0,306
1,67	0,471	0,472	58,58	0,287	0,287
5,58	0,430	0,421	76,78	0,282	0,281
8,62	0,403	0,392	127,58	0,267	0,264
23,20	0,320	0,323	174,05	0,244	0,250
25,79	0,311	0,318	216,15	0,241	0,238
29,10	0,302	0,312			

Tabelle 13. Versuchsreihe Nr. 21a. Temperatur 30,0° C. Die Extinktion mit zwei Multiplikatorphotozellen gemessen. Schichtdicke 2,6 cm. Formel:

$$E_V - 0,1265 = 0,194 \cdot 10^{-0,0300 \cdot t} + 0,157 \cdot 10^{-0,00089 \cdot t}$$

t (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	t (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,472	0,477	34,37	0,294	0,291
1,65	0,456	0,456	46,53	0,277	0,277
5,15	0,423	0,418	56,37	0,274	0,270
8,97	0,386	0,385	71,17	0,261	0,264
22,73	0,315	0,317	78,22	0,258	0,261
25,92	0,306	0,308	96,18	0,252	0,256
30,38	0,297	0,298			

Tabelle 14. Versuchsreihe Nr. 16a. Temperatur 30,0° C. Die Extinktion mit zwei Multiplikatorphotozellen gemessen. Schichtdicke 2,6 cm. Formel:

$$E_V - 0,1265 = 0,145 \cdot 10^{-0,0320 \cdot t} + 0,136 \cdot 10^{-0,00089 \cdot t}$$

t (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	t (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,412	0,408	12,06	0,323	0,319
1,04	0,393	0,397	24,18	0,278	0,280
2,58	0,379	0,382	28,24	0,266	0,273
4,15	0,368	0,368	36,44	0,263	0,263
6,78	0,350	0,349	57,21	0,256	0,250
9,13	0,334	0,334			

Tabelle 15. Versuchsreihe Nr. 24a. Temperatur 20,0° C. Die Extinktion der ersten sieben Probelösungen mit zwei Multiplikatorphotozellen, die der übrigen mit Beckman-Spektrophotometer gemessen. Alle Extinktionswerte auf die Schichtdicke 2,6 cm reduziert. Formel:

$$E_V - 0,1265 = 0,199 \cdot 10^{-0,0096 \cdot t} + 0,187 \cdot 10^{-0,000256 \cdot t}$$

t (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	t (Std.n.)	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,495	0,513	189,51	0,294	0,297
17,93	0,451	0,446	232,53	0,290	0,291
45,12	0,394	0,382	315,80	0,285	0,282
70,00	0,350	0,348	406,83	0,268	0,274
84,33	0,332	0,335	498,08	0,268	0,266
112,72	0,333	0,318	616,43	0,257	0,256
168,13	0,294	0,301			

Table 16. Versuchsreihe Nr. 22a. Temperatur 20,0° C. Die Extinktion mit zwei Multiplikatorphotozellen gemessen. Schichtdicke 2,6 cm. Formel:

$$E_V - 0,1265 = 0,186 \cdot 10^{-0,0131 \cdot t} + 0,186 \cdot 10^{-0,000262 \cdot t}$$

t (Std.n.)	(E _V) _{gef.}	(E _V) _{ber.}	t (Std.n.)	(E _V) _{gef.}	(E _V) _{ber.}
0,00	0,477	0,498	197,00	0,293	0,292
24,95	0,415	0,397	217,53	0,292	0,290
49,55	0,348	0,349	265,47	0,286	0,285
78,95	0,320	0,321	312,57	0,279	0,280
103,12	0,304	0,309	385,48	0,281	0,274
126,90	0,295	0,303	481,02	0,266	0,265
145,90	0,293	0,299	579,33	0,258	0,257
168,55	0,300	0,295			

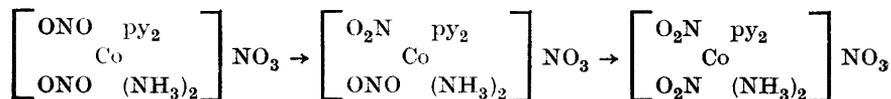
Table 17. Versuchsreihe Nr. 20a. Temperatur 20,0° C. Die Extinktion mit zwei Multiplikatorphotozellen gemessen. Schichtdicke 2,6 cm. Formel:

$$E_V - 0,1265 = 0,195 \cdot 10^{-0,0120 \cdot t} + 0,185 \cdot 10^{-0,000243 \cdot t}$$

t (Std.n.)	(E _V) _{gef.}	(E _V) _{ber.}	t (Std.n.)	(E _V) _{gef.}	(E _V) _{ber.}
0,00	0,488	0,507	95,02	0,308	0,316
24,67	0,430	0,408	143,93	0,298	0,301
50,32	0,368	0,355	185,03	0,293	0,294
71,73	0,327	0,331	305,95	0,282	0,282

9. DIE METHODEN ZUR ERMITTLUNG DER GESCHWINDIGKEITS-KONSTANTEN

Bei einem Versuche, die Isomerisation des festen 1,6-Dinitritodipyridin-diamminkobalt(III)-nitrats theoretisch zu behandeln, liegt es nahe anzunehmen, dass diese in zwei Stufen mit dem Nitronitritonitrat als Zwischenglied, also nach dem Schema



vor sich geht. (Vgl. Adell⁶). Schon wenn man den Zusammenhang zwischen den gefundenen E_V-Werten und der Umwandlungszeit t graphisch wiedergibt,

wird der Gedanke an eine zweistufige Umwandlung gelenkt, denn die durch die resultierenden Punkte gezogene ausgleichende Kurve hat einen ersteren ziemlich steil abfallenden Teil und einen zweiten sehr langsam sinkenden.

Beim Zeitpunkte der Auflösung der ersten festen Probe ($t = 0$) seien von den zu Bereitung eines Liters der Versuchslösung nötigen m Molen des Salzes nur a Mole unverändertes Dinitritnitrat, b Mole seien Nitronitritnitrat und c Mole Dinitronitrat. Es sei weiter angenommen, dass m Mole einer späteren Probe, die t Stunden nach der ersten eben aufgelöst werden, wegen der Isomerisation des festen Salzes in der Zwischenzeit aus $(a-x)$ Molen Dinitrito-, $(b+x-y)$ Molen Nitronitrito- und $(c+y)$ Molen Dinitronitrat bestehen. Man kann schliesslich den Ansatz machen, das sowohl das Dinitrito- wie das Nitronitritosalz sich in festem Zustande monomolekular isomerisiert. Das gibt die Gleichungen:

$$a + b + c = m \quad (6)$$

$$\frac{d\left(\frac{x}{m}\right)}{dt} = k_1 \cdot \frac{a-x}{m} \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a-x) \quad (7)$$

$$\frac{d\left(\frac{y}{m}\right)}{dt} = k_2 \cdot \frac{b+x-y}{m} \quad \text{oder} \quad \frac{dy}{dt} = k_2(b+x-y) \quad (8)$$

wo k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Isomerisationsstufen sind.

Aus (7) und (8) berechnet man

$$x = a - a \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (9)$$

$$y = a + b + a \cdot \frac{k_2}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 t} - \left[\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right] \cdot e^{-k_2 t} \quad (10)$$

Wenn man die lichtabsorbierende Schichtdicke der Versuchslösung mit d und die molekularen Extinktionskoeffizienten der Dinitrito-, der Nitronitrito- und der Dinitroverbindung mit α_1 , α_2 und α_3 bezeichnet, so kann die Extinktion der Versuchslösung E_V beim Zeitpunkte t auf folgende Weise geschrieben werden

$$E_V = d \cdot \alpha_1 \cdot (a-x) + d \cdot \alpha_2 \cdot (b+x-y) + d \cdot \alpha_3 \cdot (c+y) \quad (11)$$

oder nach Einsetzung der x - und y -Werte oben und Vereinfachung:

$$\frac{E_V}{d} = (a + b + c)\alpha_3 + a \left(\alpha_1 - \alpha_2 \frac{k_1}{k_1 - k_2} + \alpha_3 \frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) \cdot e^{-k_1 t} + \quad (12)$$

$$+ \left(\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right) \cdot (\alpha_2 - \alpha_3) \cdot e^{-k_2 t}$$

(Vgl. Adell⁶). E_G sei die Extinktion einer m -molaren Dinitronitratlösung bei derselben Schichtdicke und für dieselbe Wellenlänge. Dann gilt:

$$\frac{E_G}{d} = (a + b + c) \cdot \alpha_3 \quad (13)$$

Aus (12) und (13) folgt

$$E_V - E_G = \quad (14)$$

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

oder falls man die in einer gegebenen Versuchsreihe konstanten Koeffizienten von $e^{-k_1 t}$ und $e^{-k_2 t}$ mit A und B schreibt

$$E_V - E_G = A \cdot e^{-k_1 t} + B \cdot e^{-k_2 t} \quad (15)$$

$$\text{mit } A = ad \left(\alpha_1 - \alpha_2 \frac{k_1}{k_1 - k_2} + \alpha_3 \frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) \quad (16)$$

$$\text{und } B = \left(\frac{ak_1}{k_1 - k_2} + b \right) \cdot d \cdot (\alpha_2 - \alpha_3) \quad (17)$$

Geht man zu Zehnpotenzen über, so wird (15)

$$E_V - E_G = A \cdot 10^{-k_1 \cdot (\log e) \cdot t} + B \cdot 10^{-k_2 \cdot (\log e) \cdot t} \quad (18)$$

$$\text{oder } E_V - E_G = A \cdot 10^{-K_1 \cdot t} + B \cdot 10^{-K_2 \cdot t} \quad (19)$$

mit $K_1 = k_1 \cdot \log e$ und $K_2 = k_2 \cdot \log e$

Dass E_V und also $E_V - E_G$ anfangs schnell, dann sehr langsam mit wachsendem t abnimmt, könnte man durch die Annahme erklären, dass K_1 erheblich grösser als K_2 sei. Dann wäre für grosse t -Werte $A \cdot 10^{-K_1 t}$ neben $B \cdot 10^{-K_2 t}$ zu vernachlässigen und $\log (E_V - E_G)$ in der Form

$$\log (E_V - E_G) = \log B - K_2 \cdot t \quad (20)$$

zu schreiben. Graphisch gegen t repräsentiert, würde $\log (E_V - E_G)$ somit eine Kurve geben, die für grosse t -Werte in eine Gerade übergehe. Experimentell zeigte es sich auch, dass nach Versuchszeiten oberhalb einer gewissen Grenze die den gefundenen $\log (E_V - E_G)$ -Werten entsprechenden Punkte auf oder sehr nahe an einer Gerade lagen. (Dieser Grenzwert soll natürlich von der Zusammensetzung des festen Präparates beim Zeitpunkte $t = 0$ abhängen, war aber bei 40°C etwa 20, bei 30°C 70 und bei 20°C 190 Stunden). Die Ordinate im Nullpunkt und der Winkelkoeffizient dieser Gerade gaben die Werte von $\log B$ und $-K_2$. Graphisch oder nach der Methode der kleinsten Quadrate liessen sich so die Konstanten B und K_2 in den hinreichend langen Versuchsreihen der Tabellen 6—8; 10—12 und 15—16 ermitteln.

Wenn der oben gemachte theoretische Ansatz richtig ist, dann müssen weiter die mit bekannten B - und K_2 -Werten aus den experimentellen Extinktionsdaten für kürzere Versuchszeiten berechneten Werte von

$$\log [E_V - E_G - B \cdot 10^{-K_2 \cdot t}] = \log A - K_1 \cdot t \quad (21)$$

graphisch Punkte geben, die auf einer neuen Gerade liegen, deren Ordinate im Nullpunkt und Winkelkoeffizient $\log A$ bzw. $-K_1$ sind. Durch die gefundenen Punkte konnte man auch mit zufriedenstellender Annäherung eine Gerade ziehen. Das gilt besonders für die jüngeren Reihen 25a—28a (Tabellen 6—7 und 10—11), wo infolge der gewonnenen Erfahrung die Versuchstechnik besser als in den älteren ist. Man muss sich natürlich darüber klar sein, dass die Versuchsfehler die Werte von $\log [E_V - E_G - B \cdot 10^{-K_2 \cdot t}]$ in bedeutend höherem Grade als die von $\log [E_V - E_G]$ der vorigen Gerade beeinflussen müssen. $\log A$ und K_1 wurden immer graphisch bestimmt.

(Die an und für sich nicht abweisbare Annahme, dass K_2 bzw. k_2 vielmals grösser als K_1 bzw. k_1 sei, würde in (16) und (17) eingesetzt, A - und B -Werte fordern, die nicht einmal an Vorzeichen mit dem empirisch gefundenen Zusammenhang Zwischen $E_V - E_G$ und t vereinbar seien.)

Für die kürzeren Versuchsreihen 12a, 21a und 16a (Tabellen 9, 13 und 14), die jede hauptsächlich nur die erste, schnell verlaufende Stufe der Umwandlung umfassten, mussten die Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 aber auf eine andere Weise als die oben angegebene ermittelt werden. Die Berechnungsmethode geht auf eine von Aigner und Flamm⁷ zur Analyse von Abklingungskurven in der Radioaktivität ausgearbeitete zurück. Sie ist hier in erster Linie von Interesse, weil sie theoretisch es erlaubt, für Funktionen der Form

$$E_V - E_G = f(t) = A \cdot 10^{-K_1 \cdot t} + B \cdot 10^{-K_2 \cdot t} \quad (22)$$

die Konstanten K_1 und K_2 aus dem empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen $f(t)$ und t zu bestimmen, ohne dass man von vornherein die Faktoren A und B kennen muss. In einem Diagramm gibt man den genannten Zusammenhang graphisch wieder und zieht durch die resultierenden Punkte die bestmögliche ausgleichende Kurve. Die auf dieser Kurve zu den Abszissen t_1 , $t_1 + \tau$ und $t_1 + 2\tau$ gehörigen Ordinaten seien a_1 , a_2 und a_3 . (τ ist ein beliebig wählbares Intervall). Weiter sei gesetzt

$$10^{-K_1 \cdot \tau} = \xi \text{ und } 10^{-K_2 \cdot \tau} = \eta \quad (23)$$

$$\text{Dann gilt: } f(t_1) = A \cdot 10^{-K_1 t_1} + B \cdot 10^{-K_2 t_1} = a_1 \quad (24)$$

$$f(t_1 + \tau) = A \cdot 10^{-K_1 t_1} \xi + B \cdot 10^{-K_2 t_1} \eta = a_2 \quad (25)$$

$$f(t_1 + 2\tau) = A \cdot 10^{-K_1 t_1} \xi^2 + B \cdot 10^{-K_2 t_1} \eta^2 = a_3 \quad (26)$$

Das Zusammenbestehen dieser drei Gleichungen erfordert

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & a_1 \\ \xi & \eta & a_2 \\ \xi^2 & \eta^2 & a_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (27)$$

Diese Determinante gibt nach Ausrechnen und Ordnen der Glieder

$$(\eta - \xi) \cdot [a_3 - a_2(\xi + \eta) + a_1 \cdot \xi \cdot \eta] = 0 \quad (28)$$

oder da $K_1 \neq K_2$ und also $\xi \neq \eta$,

$$a_3 - a_2(\xi + \eta) + a_1 \cdot \xi \cdot \eta = 0 \quad (29)$$

Hier sind nicht nur A und B sondern auch die konstanten Grössen $10^{-K_1 t_1}$ und $10^{-K_2 t_1}$ eliminiert. Das bedeutet, dass die Gleichung (29) auch für drei zu den Abszissen t_2 , $t_2 + \tau$ und $t_2 + 2\tau$ gehörige Ordinaten b_1 , b_2 und b_3 gelten muss. (t_2 ist dabei eine andere beliebige Anfangszeit.) Man hat also

$$b_3 - b_2(\xi + \eta) + b_1 \cdot \xi \cdot \eta = 0 \quad (30)$$

Wenn man eine ganze Reihe von Ordinaten: $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 \dots$ u. s. w. für die Abszissen $t_1; t_1 + \tau; t_1 + 2\tau; t_1 + 3\tau; t_1 + 4\tau$ u. s. w. abgelesen hat, kann man die b -Ordinaten sehr wohl mit den a -Ordinaten teilweise zusammenfallen

lassen, z. B. $b_1 = a_2$; $b_2 = a_3$; $b_3 = a_4$ u. s. w. bzw. $b_1 = a_3$; $b_2 = a_4$; $b_3 = a_5$ u. s. w. oder $b_1 = a_4$; $b_2 = a_5$; $b_3 = a_6$ u. s. w. wählen. Das gibt die Gleichungen

$$a_4 - a_3 \cdot (\xi + \eta) + a_2 \cdot \xi \cdot \eta = 0 \quad (31)$$

$$a_5 - a_4 \cdot (\xi + \eta) + a_3 \cdot \xi \cdot \eta = 0 \quad (32)$$

$$a_6 - a_5 \cdot (\xi + \eta) + a_4 \cdot \xi \cdot \eta = 0 \quad (33)$$

u. s. w.

Aus der empirischen Kurve kommt man also zu einer ganzen Reihe von Gleichungen, in denen $(\xi + \eta)$ und $\xi \cdot \eta$ die Unbekannten sind. Theoretisch könnten sie, wie Aigner und Flamm hervorheben, z. B. nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden.

Man könnte auch (29); (31) bis (33) auf folgende Weise schreiben

$$\frac{a_3}{a_1} = (\xi + \eta) \cdot \frac{a_2}{a_1} - \xi \cdot \eta \quad (29a)$$

$$\frac{a_4}{a_2} = (\xi + \eta) \cdot \frac{a_3}{a_2} - \xi \cdot \eta \quad (31a)$$

$$\frac{a_5}{a_3} = (\xi + \eta) \cdot \frac{a_4}{a_3} - \xi \cdot \eta \quad (32a)$$

$$\frac{a_6}{a_4} = (\xi + \eta) \cdot \frac{a_5}{a_4} - \xi \cdot \eta \quad (33a)$$

und dann die bekannten linken Glieder dieser Gleichungen $\frac{a_3}{a_1}, \frac{a_4}{a_2}, \dots$ als Ordinaten gegen die Koeffizienten $\frac{a_2}{a_1}; \frac{a_3}{a_2}, \dots$ als Abszissen in einem Diagramm benutzen. Durch die daraus sich ergebenden Punkte sollte man eine Gerade legen können, deren Winkelkoeffizient $\xi + \eta$ und Ordinate im Nullpunkt $-\xi\eta$ sich so graphisch bestimmen liesse. Aus den bekannten Werten von $(\xi + \eta)$ und $\xi\eta$ ist es leicht mit (23) K_1 und K_2 zu berechnen.

Wie man erwarten kann, stellt dies Verfahren aber so grosse Forderungen an die Messgenauigkeit bei Bestimmung der a-Werten, dass man es besonders bei den kürzeren Versuchsreihen nicht zur Berechnung von beiden Konstanten benutzen kann. Die Versuchsfehler üben mit anderen Worten einen

ganz zu grossen Einfluss auf die auf diese Weise berechneten K_1 - und K_2 -Werte aus. Das wurde z. B. an der Versuchsreihe 12a (Tabelle 9) geprüft.

Deshalb bin ich in einer anderen Weise vorgegangen. Wenn K_2 und damit $\eta = \eta_1$ bekannt wäre, so würde sich ξ aus (29) zu

$$\xi = \frac{a_3 - a_2 \cdot \eta_1}{a_2 - a_1 \cdot \eta_1} \quad (34)$$

berechnen lassen und (31) und (32) würde in entsprechender Weise

$$\xi = \frac{a_4 - a_3 \cdot \eta_1}{a_3 - a_2 \cdot \eta_1} \quad (35)$$

und

$$\xi = \frac{a_5 - a_4 \cdot \eta_1}{a_4 - a_3 \cdot \eta_1} \quad (36)$$

geben. Es wäre also möglich eine ganze Reihe von ξ -Werten aus der empirischen Kurve zu errechnen, deren Mittelwert K_1 nach (23) gäbe. Für die Versuchsreihen n:o 21a und 16a (Tabellen 13 und 14) habe ich in dieser Art mit $\tau = 5$ Stdn und K_2 gleich dem Mittelwert 0,00089 der graphisch bestimmten K_2 -Werte der übrigen Reihen bei 30° C ξ zu 0,709 bzw. 0,615 und K_1 zu 0,032 bzw. 0,030 ermittelt. Diese K_1 -Werte stimmen mit denen der Tabellen 10—12 0,028, 0,035 und 0,040 zufriedenstellend überein. — Ebenso wurde für die Reihe 12a (Tabelle 9) mit $\tau = 1$ Stunde und K_2 gleich 0,00368, dem Wert der Reihe 18a (Tabelle 8), bei 40° C $\xi = 0,792$ und $K_1 = 0,101$ gefunden (Die Reihen 12a und 18a waren unter sehr gleichartigen Bedingungen und mit fast demselben Anfangswert der Extinktion ausgeführt). Die übrigen K_1 -Werte bei 40° C waren 0,118; 0,100 und 0,100. Wenn K_1 und K_2 bekannt sind, lassen sich die Konstanten A und B aus den experimentellen ($E_p - E_c$)-Werten nach Gleichung (15) graphisch oder mit der Methode der kleinsten Quadrate leicht ermitteln.

10. DIE GEFUNDENEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN, AKTIVIERUNGSENERGIEN UND AKTIONSKONSTANTEN

Für die längeren Versuchsreihen 28a; 27a und 18a (Tabellen 6—8) wurde ξ (und dann K_1) auch mit Hilfe der Gleichungen vom Typus (34) berechnet. Der graphisch direkt bestimmte K_2 -Wert gab dabei den nötigen η_1 -Wert. Mit τ gleich einer Stunde wurde für die obigen drei Reihen K_1 gleich 0,107;

Tabelle 18. Übersicht der gefundenen Konstanten der Gleichung
 $E_V - E_G = A \cdot 10^{-K_1 t} + B \cdot 10^{-K_2 t}$

bei verschiedenen Temperaturen. — Die Zeit in Stunden.

Versuchsreihe Nr.	Tabelle Nr.	Temp.	K_1	K_2	A	B
28a	6	40,0° C	0,118	0,0043	0,204	0,201
27a	7	40,0° C	0,100	0,0038	0,208	0,189
18a	8	40,0° C	0,100	0,0037	0,144	0,131
12a	9	40,0° C	0,101	(0,0037)	0,147	0,144

Mittelwerte: $K_1 = 0,105 \pm 0,004$; $K_2 = 0,0039 \pm 0,0002$

Versuchsreihe Nr.	Tabelle Nr.	Temp.	K_1	K_2	A	B
26a	10	30,0° C	0,028	0,00089	0,221	0,172
25a	11	30,0° C	0,035	0,00077	0,245	0,163
23a	12	30,0° C	0,040	0,00100	0,188	0,184
21a	13	30,0° C	0,030	(0,00089)	0,194	0,157
16a	14	30,0° C	0,032	(0,00089)	0,145	0,136

Mittelwerte: $K_1 = 0,033 \pm 0,002$; $K_2 = 0,00089 \pm 0,00007$.

Versuchsreihe Nr.	Tabelle Nr.	Temp.	K_1	K_2	A	B
24a	15	20,0° C	0,0096	0,000256	0,199	0,187
22a	16	20,0° C	0,0131	0,000262	0,186	0,186
20a	17	20,0° C	0,0120	0,000243	0,195	0,185

Mittelwerte: $K_1 = 0,012 \pm 0,001$; $K_2 = 0,000254 \pm 0,000006$.

0,097 und 0,107 statt graphisch 0,118; 0,100 und 0,100 gefunden. Die graphische Bestimmung beider Konstanten bringt sicherlich keine grössere Unsicherheit mit sich als die halb mathematisch-analytische oben und hat ausserdem den Vorteil eine viel schnellere Ermittlung der Konstante A zu erlauben. Deshalb wurde sie hier vorgezogen.

Die nach der über jeder der Tabellen 6 bis 17 angegebenen Formel berechneten Extinktionswerte $(E_{\nu})_{\text{ber.}}$ finden sich in den dritten und sechsten Spalten wieder. Die mit Rücksicht auf die Versuchsfehler zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Extinktionswerten scheinen die gemachte Annahme einer stufenweisen Isomerisation zu stützen.

Alle berechneten Konstanten sind in der Tabelle 18 zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit von K_1 und K_2 lassen sich innerhalb der Grenzen der Messfehler durch die Formeln

$$\log K_1 = -\frac{4348}{T} + 12,891 \quad (37)$$

$$\log K_2 = -\frac{5400}{T} + 14,812 \quad (38)$$

wiedergeben.

Mit der Arrheniusschen Gleichung $K = \alpha \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$ zusammengestellt gibt (37) für die erste Isomerisationsstufe die Aktivierungsenergie $q = 19,89$ kcal und die Aktionskonstante $\alpha = 7,8 \cdot 10^{12} \text{ h}^{-1}$ wie (38) für die zweite $q = 24,70$ kcal und $\alpha = 6,5 \cdot 10^{14} \text{ h}^{-1}$. Sehr bemerkenswert ist, dass die Isomerisation in der ersten Stufe viel schneller als in der zweiten verläuft. Die erste Nitritogruppe wandelt sich also mit viel grösserer Geschwindigkeit als die zweite in eine Nitrogruppe um. Da die letztere Umwandlung eine höhere Aktivierungsenergie erfordert, nimmt der Quotient $\frac{K_1}{K_2}$ mit wachsender Temperatur ab und ist bei 20°C rund 47, bei 30°C 37 und bei 40°C 27. Rein statistisch wäre der Wert 2 zu erwarten.

Durch Tabelle 19 wird ein Vergleich ermöglicht zwischen den Werten der Geschwindigkeitskonstanten, der Aktivierungsenergie und der Aktionskonstante bei der Isomerisation des festen Isoxanthonitrats $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5] \text{NO}_3$ einerseits (vgl. Adell und Thölin³), und des wasserfreien, festen

Dinitritonitrats, $\left[\begin{array}{cc} (1) \text{ ONO} & \text{py}_2 \\ & \text{Co} \\ (6) \text{ ONO} & (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{NO}_3$, dieser Arbeit andererseits. Für die

erste Stufe des Dinitritonitrats sind alle Daten etwas niedriger als für das Isoxanthonitrat aber von derselben Grössenordnung. Für die zweite aber sind die Geschwindigkeitskonstanten infolge der grösseren Aktivierungsenergie 50—60

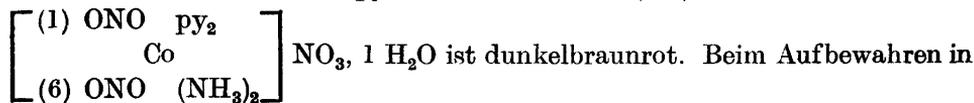
Tabelle 19. Die kinetischen Daten für die Isomerisation fester Nitrate mit einer und mit zwei Nitritgruppen.

	Isoxantho- nitrat ³ .	Dinitritonitrat dieser Arbeit	
		Stufe 1.	Stufe 2.
Geschw.-konst. bei 20,0° C in min ⁻¹	0,26.10 ⁻³	0,19.10 ⁻³	0,42.10 ⁻⁵
» » » 30,0° C » »	0,85.10 ⁻³	0,55.10 ⁻³	1,5.10 ⁻⁵
» » » 40,0° C » »	3,2.10 ⁻³	1,75.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁵
Aktiv.-energie in kcal.	21,89	19,89	24,70
Aktionskonstante in min ⁻¹	5,7.10 ¹²	1,3.10 ¹¹	1,1.10 ¹³

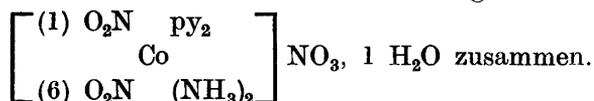
mal kleiner als für dieses Salz. Bei Isomerisationsreaktionen organischer Verbindungen kann man drei Gruppen mit Aktivierungsenergien von rund 65; 44 und 24 kcal unterscheiden. (Vgl. Adell², S. 326, Tabelle 10). Die Isomerisation des festen Dinitrito- und Nitronitritonitrats scheint wie die der Isoxanthosalze in dieser Hinsicht mit der letzten der obigen Gruppen am nächsten verwandt zu sein.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Festes 1,6-Dinitritodipyridindiamminkobalt(III)-nitrat,



ist dunkelbraunrot. Beim Aufbewahren in trockenem Zustande wird seine Farbe mit der Zeit immer gelber. Das hängt nach Werner mit einer Umwandlung in das Isomere



zusammen.

2. Die Geschwindigkeit der Isomerisation bei 20,0°, 30,0° und 40,0° C wird extinktiometrisch untersucht.

3. Vor den extinktiometrischen Messungen wird das feingepulverte Salz über P₂O₅ in etwa 0,1 mm Vakuum bei Zimmertemperatur entwässert. Analysen zeigen, dass die Entwässerung nach etwa 17 Stunden vollständig ist. Zwischen den Messungen wird es über P₂O₅ in einem Paraffinthermostat verwahrt.

4. Besondere Versuche zeigen, dass das entwässerte Salz ohne erwähnenswerten Zerfall bei 40° C 13 Tage lang verwahrt werden kann. Für ein 194

Tage altes Präparat des kristallwasserhaltigen Salzes, das bei Zimmertemperatur und im Dunkeln gelegen hat, werden weiter bei Analyse Werte des Kobalt- und Wassergehaltes gefunden, die den theoretischen sehr nahe kommen.

5. Im voraus gewogene Proben des festen Salzes werden mit angemessenen Intervallen zur schnellen Bereitung von Versuchslösungen der Zusammensetzung $0,004 M$ Komplexsalz + aM HOCOCH_3 + aM NaOCOCH_3 benutzt ($a \simeq 0,01$).

6. Die Extinktion der Versuchslösung bei $20,0^\circ\text{C}$ und konstanter Schichtdicke (2,6 bzw. 3,0 cm) wird für Licht der Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ in der Mehrzahl der Fälle mit zwei Multiplikatorphotozellen vom Typus RCA 1P 22 bestimmt. Ein Schottisches Didymglasfilter wird zur Monochromatisierung verwendet. Um die Proportionalität zwischen dem Photostrom dieser Zellen und der Lichtstärke zu prüfen, werden mit ihnen vor den eigentlichen Extinktionsmessungen die Ableichungsgeschwindigkeit von $0,0003 M$ Phenolphthalein in Gegenwart von $0,100 M$ NaOH gemessen. Die Resultate sind zufriedenstellend.

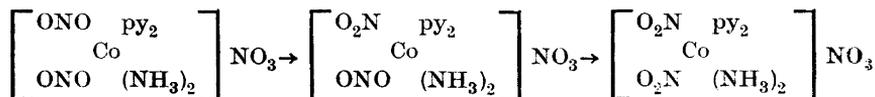
Die späteren Messreihen werden mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer (Modell DU) durchgeführt. Um bei den Messungen konstante Temperatur der Versuchslösung zu sichern, werden besondere Vorsichtsmassregeln getroffen.

7. Die Extinktion jeder einzelnen Versuchslösung wird 10 bis 15 Mal innerhalb etwa 40 Minuten bestimmt. Ihr Wert E_V im Auflösungsaugenblicke des Salzes wird mit Hilfe einer logarithmischen Gleichung graphisch bestimmt.

8. Das Dinitronitrat wird durch Erhitzen des Dinitritosalzes während mehrerer Stunden auf 60°C dargestellt und dann umkristallisiert. Seine Extinktion E_G für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ und die Schichtdicken $d = 2,6 \text{ cm}$ und $3,0 \text{ cm}$ wird zu $0,146$ bzw. $0,1265$ bestimmt.

9. Mit wachsender Zeit t fällt E_V anfangs sehr schnell, nähert sich dann äussert langsam dem E_G -Wert.

10. Mit Ausgangspunkt von der Annahme, dass die Isomerisation stufenweise nach den Formeln



vor sich geht, kommt man theoretisch zu dem Zusammenhang

$$E_V - E_G = A \cdot 10^{-K_1 t} + B \cdot 10^{-K_2 t}$$

mit $A = ad \left(\alpha_1 - \alpha_2 \cdot \frac{K_1}{K_1 - K_2} + \alpha_3 \cdot \frac{K_2}{K_1 - K_2} \right)$ und

$$B = \left(\frac{aK_1}{K_1 - K_2} + b \right) \cdot d \cdot (\alpha_2 - \alpha_3)$$

α_1 , α_2 und α_3 sind die molekularen Extinktionskoeffizienten des Dinitrito-, des Nitronitrito- und des Dinitronitrates, a und b die Konzentrationen der beiden ersten Isomeren im Auflösungsaugenblicke, d die lichtabsorbierende Schichtdicke sowie K_1 und K_2 die Geschwindigkeitskonstanten für die erste, bzw. zweite Stufe der Isomerisation.

11. Die gefundenen Werte von $\log (E_V - E_G)$ werden als Ordinaten gegen die entsprechenden t -Werte als Abszissen graphisch repräsentiert. Die durch die Punkte gezogene Kurve geht für hinreichend grosse t -Werte (bei 40°, 30° und 20° C nach etwa 20, 70 und 190 Stunden) in eine Gerade über. In dem Ausdrücke für $E_V - E_G$ ist dann $A \cdot 10^{-K_1 t}$ zu vernachlässigen. $\log B$ und $-K_2$ können als die Ordinate im Nullpunkt und der Winkelkoeffizient dieser Gerade ermittelt werden.

12. Für kleinere t -Werte geben die Werte von $\log [E_V - E_G - B \cdot 10^{-K_2 t}]$ annähernd eine neue Gerade, mit deren Hilfe man $\log A$ und $-K_1$ in entsprechender Weise bestimmen kann.

13. Die Anwendbarkeit einer von Aigner und Flamm angegebenen Methode, aus der ausgleichenden ($E_V - E_G$)- t -Kurve K_1 und K_2 zu berechnen, wird erörtert.

14. Die Versuchsergebnisse scheinen also mit der Annahme einer stufenweisen Isomerisation des festen Salzes vereinbar zu sein. Für K_1 werden bei 20,0°, 30,0° und 40,0° C die Werte $0,19 \cdot 10^{-3}$; $0,55 \cdot 10^{-3}$ und $1,75 \cdot 10^{-3}$ und für K_2 entsprechend $0,42 \cdot 10^{-5}$; $1,5 \cdot 10^{-5}$ und $6,5 \cdot 10^{-5}$ gefunden. (Dekadische Logarithmen; Zeit in Minuten angegeben). Das gibt für die Aktivierungsenergie q bei der ersten und zweiten Stufe: $q = 19,89$ bzw. $24,70$ kcal und für die Aktionskonstante a (in min^{-1}): $\log a = 11,11$ bzw. $13,03$. — Die Daten werden mit den für das feste Isoxanthonitrat $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ früher gefundenen verglichen.

Die Arbeit ist ganz im hiesigen Institut ausgeführt worden. *Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd* hat mir Geldmittel zur Anstellung eines Assistenten bewilligt. Dafür spreche ich meinen besten Dank aus. Herr Professor Dr. S. Bodfors, der Vorstand des Instituts, hat die Untersuchung in mehreren Hinsichten durch grosses Entgegenkommen kräftig gefördert. Ich danke ihm herzlichst. Meinen Assistenten Rune Cigén und Brita Linderot verdanke ich schliesslich gute Mithilfe in der synthetischen und analytischen Arbeit.

LITERATUR

1. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 785—787.
2. Adell, B. *Svensk Kem. Tid.* **56** (1944) 318.
3. Adell, B., und Thölin, G. *Acta Chem. Scand.* **1** (1947) 624.
4. Bodforss, S., und Adell, B. *The Svedberg 1884 30/8 1944*. Uppsala und Stockholm (1944) 33.
5. Bodforss, S., und Leden, I. *Z. anorg. allg. Chem.* **234** (1937) 239.
6. Adell, B. *Acta Chem. Scand.* **1** (1947) 659.
7. Aigner, F., und Flamm, L. *Physik. Z.* **13** (1912) 1151.

Eingegangen am 27. Oktober 1949.