

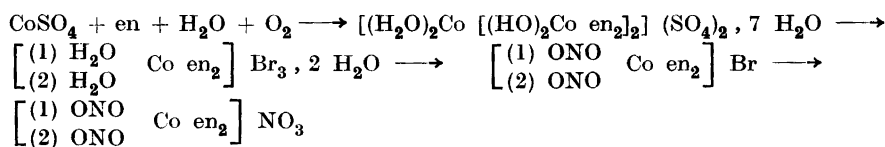
Die Geschwindigkeit der Umwandlung von festem 1,2-Dinitrito- in 1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobalt(III)- nitrat, extinktiometrisch untersucht

BIRGER ADELL

Anorganische Abteilung, Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

Im Anschluss an einen früheren Aufsatz¹ über die Umwandlung von festem 1,6-Dinitritodipyridindiaminkobalt(III)-nitrat in die entsprechende Dinitroverbindung wird in dieser Arbeit die analoge Isomerisation von 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrat kinetisch mit Hilfe von Extinktionsmessungen untersucht.

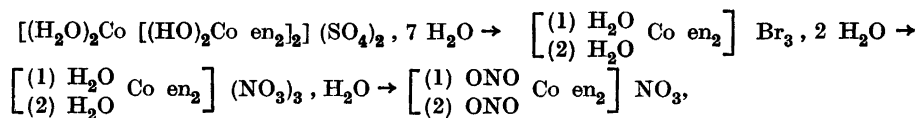
Zur Herstellung des zu benutzenden Salzes wurde nach Werner folgendes Syntheschema verwendet.



Durch Luftoxydation einer äthylendiaminhaltigen wässrigen Lösung von Kobaltsulfat wurde die rote, komplizierte Verbindung $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}[(\text{HO})_2\text{Co en}_2]_2] (\text{SO}_4)_2, 7\text{H}_2\text{O}$ hauptsächlich nach Werner und Jantsch² dargestellt. Es zeigte sich aber, dass man eine höhere und von Synthese zu Synthese konstantere Ausbeute erreichen konnte, wenn das Reaktionsgefäß in einem Wasserbade von etwa 50° C stand. Letztgenanntes Salz gab, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben, 1,2-Diaquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid (Werner³), das seinerseits mit Eisessig und einer gesättigten Natriumnitritlösung in 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid übergeführt werden konnte (Werner⁴). Das entsprechende Nitrat wurde aus der konzentrierten Lösung des Bromids mit festem Ammoniumnitrat ausgefällt. Um für kinetische Messungen hinreichend rein zu werden, muss das Nitrat aber noch zweimal aus wässriger Lösung mit Ammoniumnitrat umgefällt werden (vgl. Werner⁵). Da die Isomerisation $\left[\begin{array}{l} (1) \text{ONO} \\ (2) \text{ONO} \end{array} \right] \text{Co en}_2 \Big]^+ \longrightarrow \left[\begin{array}{l} (1) \text{O}_2\text{N} \\ (2) \text{O}_2\text{N} \end{array} \right] \text{Co en}_2 \Big]^+$ erheblich schneller in Lösung als in fester Phase vor sich geht, bringen die erwähnten Umfällungen wie die Ausfällung des ursprünglichen Nitrats leider den grossen Nachteil

mit sich, dass die Dinitritverbindung in zu hohem Grade isomerisiert wird, ehe man mit dem festen Endprodukt kinetische Messungen anfangen kann.

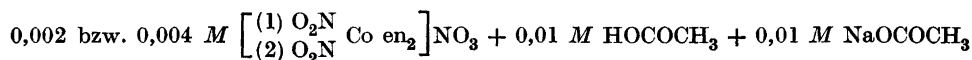
Deshalb wurde viel Arbeit daran verwendet, auf einem etwas veränderten Syntheseweg, nämlich



ein festes Endprodukt zu erreichen, das einerseits rein, andererseits aber wenigstens möglich isomerisiert war. Nach diesem Verfahren würde die Umwandlung von Bromid in Nitrat ja schon in der Diaquostufe geschehen und wenigstens eine Umfällung von instabilem Dinitritsalz aus wässriger Lösung könnte erübrigt werden. Es zeigte sich aber als schwierig, das sehr leichtlösliche Diaquonitrat, das nach Werner⁶ dargestellt wurde, genügend rein zu erhalten. Das daraus hergestellte Dinitritnitrat hatte auch keinen hinreichenden Reinheitsgrad.

Es schien deshalb ratsam, auf das ursprüngliche Syntheschema zurückzugehen und die Isomerisation in wässriger Lösung dadurch zu begrenzen, dass man wenigstens eine Umfällung bei Eiskälte durchführt.

Zur Orientierung über die Absorptionsverhältnisse wurde erstens die Extinktion zweier Versuchslösungen von der Zusammensetzung



bestimmt. Diese Messungen wurden bei der Schichtdicke $\lambda = 3,00 \text{ cm}$ und für eine Reihe von Wellenlängen in dem Gebiete $380 \text{ m}\mu \leq \lambda \leq 560 \text{ m}\mu$ und mit Hilfe des in der früheren Arbeit¹ erwähnten Beckman-Quarz-Spektrophotometers ausgeführt. Das dabei benutzte Dinitritnitrat wurde aus möglichst reinem Dinitritnitrat durch 21-stündige Erwärmung bei 60°C erhalten. Zwei Proben desselben enthielten 17,70 bzw. 17,72 % Kobalt. Der theoretische Gehalt ist 17,69 %. Aus den Extinktionswerten wurde für jede Wellenlänge der molare, dekadische Extinktionskoeffizient α berechnet. In Fig. 1 wird α graphisch gegen λ wiedergegeben. Man findet, dass das Dinitritnitrat bei etwa $390 \text{ m}\mu$ ein Absorptionsminimum und bei rund $435 \text{ m}\mu$ ein Maximum besitzt.

Um ein wenigstens annähernd richtiges Bild der Extinktionskurve des instabilen Dinitritnitrats zu erhalten, wurden drei berechnete, gleich grosse Mengen des neudargestellten Salzes mit dem Kobaltgehalt 17,71 bzw. 17,69 % eingewogen. Mit Intervallen von etwa 30 Minuten wurden aus ihnen drei Lösungen der Zusammensetzung

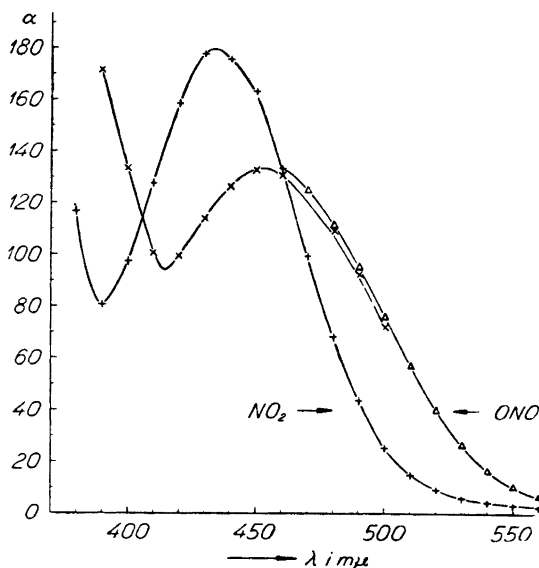
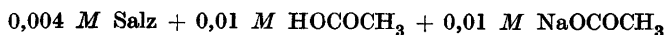


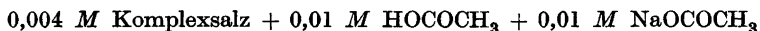
Fig. 1. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient α als Funktion der Wellenlänge λ für Lösungen von 1,2-Dinitrodiäthylendiamincobalt(III)-nitrat und von neu dargestelltem, aber teilweise isomerisiertem 1,2-Dinitritodiäthylendiamincobalt(III)-nitrat.



bereitet, die unmittelbar für Extinktionsmessungen bei der Schichtdicke 3,00 cm zu verwenden waren. Die mit den einzelnen Lösungen untersuchten Wellenlängengebiete waren 390—500 $m\mu$; 460—540 $m\mu$ und 490—570 $m\mu$. Sie überdeckten sich somit teilweise. In Fig. 1 sind auch für das Dinitritosalz die gefundenen α -Werte gegen die Wellenlänge eingezeichnet. Hauptsächlich wegen der Isomerisation des gelösten Salzes während der Messungen fallen die α -Werte in den gemeinsamen Wellenlängengebieten im allgemeinen nicht zusammen. Das Bild gibt jedoch in grossen Zügen die Extinktionskurve des neuhergestellten Dinitritonitrats wieder. Das Absorptionsminimum liegt hier bei 415 $m\mu$ und das Maximum bei 455 $m\mu$. Beide sind also im Verhältnis zu denjenigen des Dinitrosalzes gegen grössere Wellenlängen verschoben, und das Maximum ist erheblich kleiner als das der Dinitroverbindung. (Kuroya¹² fand mit einer neu bereiteten Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ für das langwelligere Absorptionsmaximum bei $\lambda = 471 \text{ m}\mu$ den Wert $\log \alpha_{\text{max}} = 1,740$. Nach dem Verlaufe von etwa sieben Stunden, wo die Isomerisation des Salzes somit weit fortgeschritten war, lag das entsprechende Maximum derselben Lösung bei $\lambda = 459 \text{ m}\mu$, und $\log \alpha_{\text{max}}$ war 1,835. Die die Isomerisation begleitenden

Veränderungen der Lage und Höhe des Maximums dieser Verbindung stimmen also qualitativ mit den oben für $\left[\begin{array}{l} (1) \text{ ONO} \\ (2) \text{ ONO} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{NO}_3$ angegebenen gut überein. Vgl. auch Adell¹³.)

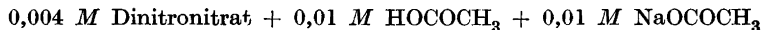
Bei den kinetischen Messungen war die Versuchsmethode mit der der vorigen Untersuchung¹ fast identisch. Für alle Extinktionsbestimmungen wurde das modifizierte Beckman-Quarz-Spektrophotometer benutzt. Die Wellenlänge des Lichtes war durchgehend 510 $m\mu$ und die Versuchstemperaturen 20°, 30° und 40° C. Das 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrat und das entsprechende Dinitrosalz sind den 1,6-Dinitrito- und Dinitrodipyridindiamminkobalt(III)-nitrat in der Weise voraus, dass sie kristallwasserfrei sind. Sie brauchten somit nicht entwässert zu werden. Vor jeder Kinetikreihe wurde die Reinheit des zu benutzenden Dinitritosalzes durch gravimetrische Bestimmung des Kobaltgehaltes geprüft (vgl. Adell und Thölin⁷). Die eingewogenen Proben des festen, trocknen Salzes wurden über Phosphorpentoxyd in einem luftdicht verschlossenen, vernickelten Messingzylinder verwahrt, der in einem Paraffinthermostaten stand. Aus jeder Probe wurde eine Versuchslösung mit der Zusammensetzung



bereitet. Ihre Extinktion wurde immer bei der Schichtdicke 3,00 cm bestimmt. Die Bereitung der Versuchslösungen machte hier keine Schwierigkeiten, da das Dinitrito- wie das Dinitronitrat sich fast momentan lösten.

Die Extinktion $(E_V)_T$ der Versuchslösung im Auflösungsaugenblicke T des Salzes wurde durch graphische Extrapolation aus 10 bis 12 innerhalb etwa 20 Minuten und t Minuten nach T gemessenen Extinktionswerten $(E_V)_{T+t}$ bestimmt. Diese Extrapolation konnte ziemlich leicht durchgeführt werden, denn die $(E_V)_{T+t}$ -Werte gaben, gegen t eingezeichnet, Punkte, die sehr nahe an einer Gerade lagen. Im folgenden wird $(E_V)_T$ nur mit E_V bezeichnet.

Es zeigte sich, dass je älter die festen Proben des Dinitritonitrats wurden, um so mehr näherte sich die Extinktion der Versuchslösung E_V an diejenige E_G einer Lösung mit der Zusammensetzung



Dann blieb die Extinktion konstant. (Vgl. unten die Tabellen 8 und 9.)

Die primären Versuchsergebnisse sind in den ersten und zweiten, bzw. vierten und fünften Spalten der Tabellen 1—9 verzeichnet. t wird vom Auflösungszeitpunkte der ersten Probe jeder Reihe gerechnet.

Tabelle 1. Versuchsreihe Nr. 62 a. Temperatur 20,0° C.

Formel: $E_V - 0,213 = 0,093 \cdot 10^{-0,0215} \cdot t + 0,442 \cdot 10^{-0,0027} \cdot t$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,751	0,748	44,68	0,565	0,557
0,517	0,744	0,745	68,68	0,501	0,505
1,17	0,730	0,740	97,17	0,454	0,455
2,10	0,725	0,733	116,73	0,436	0,427
4,63	0,714	0,716	141,43	0,396	0,396
6,65	0,691	0,704	165,20	0,369	0,371
20,73	0,638	0,634	189,43	0,350	0,349
22,79	0,630	0,626	213,44	0,330	0,330
27,03	0,617	0,610	237,39	0,312	0,314
30,71	0,607	0,597	286,33	0,284	0,287

Tabelle 2. Versuchsreihe Nr. 67 a. Temperatur 20,0° C.

Formel: $E_V - 0,199 = 0,099 \cdot 10^{-0,0155} \cdot t + 0,459 \cdot 10^{-0,0023} \cdot t$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,757	0,757	69,03	0,522	0,526
0,967	0,748	0,752	77,33	0,508	0,504
4,25	0,730	0,733	93,08	0,474	0,480
6,70	0,723	0,721	120,67	0,438	0,441
9,05	0,715	0,708	140,36	0,417	0,417
20,53	0,658	0,659	189,17	0,376	0,368
27,52	0,630	0,633	213,00	0,346	0,348
31,26	0,620	0,620	237,42	0,326	0,330
44,17	0,586	0,583	268,67	0,311	0,310
54,33	0,560	0,558			

Tabelle 3. Versuchsreihe Nr. 71 a. Temperatur 20,0° C.

Formel: $E_V - 0,199 = 0,089 \cdot 10^{-0,0215} \cdot t + 0,422 \cdot 10^{-0,0026} \cdot t$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,710	0,710	55,90	0,502	0,501
1,00	0,701	0,703	70,15	0,479	0,476
3,50	0,681	0,687	93,50	0,432	0,440
6,00	0,663	0,671	117,40	0,413	0,408
9,50	0,650	0,653	142,50	0,380	0,379
21,33	0,605	0,602	165,55	0,358	0,356
24,17	0,593	0,591	190,35	0,332	0,334
28,50	0,582	0,577	223,50	0,308	0,310
33,50	0,572	0,561	237,55	0,303	0,301
45,55	0,528	0,529	260,50	0,288	0,288

Tabelle 4. Versuchsreihe Nr. 60 a. Temperatur 30,0° C.

Formel: $E_V - 0,205 = 0,114 \cdot 10^{-0,044} \cdot t + 0,436 \cdot 10^{-0,0097} \cdot t$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,757	0,755	5,78	0,639	0,653
0,367	0,751	0,747	8,50	0,610	0,614
0,850	0,734	0,738	10,49	0,588	0,589
1,60	0,725	0,723	21,82	0,481	0,485
2,61	0,705	0,704	29,60	0,444	0,436
4,10	0,683	0,678			

Tabelle 5. Versuchsreihe Nr. 61 a. Temperatur 30,0° C.

Formel: $E_V - 0,171 = 0,110 \cdot 10^{-0,044} \cdot t + 0,418 \cdot 10^{-0,0097} \cdot t$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,696	0,699	31,69	0,386	0,382
0,875	0,687	0,681	34,51	0,364	0,368
1,83	0,663	0,664	46,55	0,313	0,320
2,84	0,638	0,646	51,63	0,306	0,304
5,58	0,594	0,603	58,74	0,280	0,285
8,48	0,562	0,564	69,56	0,260	0,260
10,58	0,546	0,539	80,49	0,236	0,240
22,14	0,443	0,438	93,53	0,220	0,223
25,58	0,419	0,416	124,33	0,198	0,197
28,38	0,399	0,399			

Tabelle 6. Versuchsreihe Nr. 70 a. Temperatur 30,0° C.

Formel: $E_V - 0,179 = 0,142 \cdot 10^{-0,054} \cdot t + 0,416 \cdot 10^{-0,0035} \cdot t$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,737	0,737	32,50	0,404	0,401
1,00	0,714	0,711	45,00	0,348	0,352
2,75	0,675	0,674	52,67	0,326	0,327
5,50	0,619	0,624	56,50	0,309	0,317
7,00	0,610	0,601	68,50	0,281	0,288
9,50	0,572	0,568	77,50	0,274	0,270
20,50	0,467	0,469	93,25	0,252	0,246
23,50	0,450	0,449	117,78	0,221	0,220
26,67	0,430	0,431	141,60	0,210	0,205
29,50	0,405	0,416			

Tabelle 7. Versuchsreihe Nr. 74 a. Temperatur 30,0° C.

Formel: $E_V - 0,201 = 0,110 \cdot 10^{-0,054 \cdot t} + 0,448 \cdot 10^{-0,00975 \cdot t}$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,759	0,759	33,20	0,424	0,415
1,00	0,736	0,736	45,25	0,370	0,363
2,58	0,705	0,704	49,30	0,340	0,349
5,30	0,655	0,655	57,25	0,312	0,325
7,60	0,618	0,622	72,25	0,297	0,290
10,25	0,592	0,588	79,25	0,285	0,277
21,35	0,485	0,486	94,05	0,253	0,255
24,35	0,466	0,465	104,65	0,240	0,244
27,58	0,447	0,448	118,32	0,233	0,232
30,20	0,436	0,432	141,35	0,225	0,220

Tabelle 8. Versuchsreihe Nr. 73 a. Temperatur 40,0° C.

Formel: $E_V - 0,194 = 0,110 \cdot 10^{-0,160 \cdot t} + 0,403 \cdot 10^{-0,0375 \cdot t}$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,708	0,707	24,50	0,243	0,243
0,50	0,675	0,670	27,50	0,233	0,232
1,25	0,620	0,624	30,08	0,225	0,224
2,25	0,577	0,574	46,00	0,203	0,202
4,85	0,474	0,477	55,65	0,195	
5,85	0,446	0,450	71,05	0,194	
6,50	0,437	0,434	95,90	0,194	
8,52	0,393	0,392	190,30	0,194	
9,92	0,367	0,368	248,80	0,195	
22,15	0,248	0,253			

Tabelle 9. Versuchsreihe Nr. 75 a. Temperatur 40,0° C.

Formel: $E_V - 0,199 = 0,062 \cdot 10^{-0,165 \cdot t} + 0,409 \cdot 10^{-0,040 \cdot t}$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,669	0,670	22,80	0,251	0,249
0,50	0,639	0,640	25,53	0,234	0,238
1,65	0,581	0,583	28,50	0,228	0,229
4,35	0,480	0,485	31,50	0,220	0,221
5,48	0,456	0,454	44,03	0,208	0,206
6,52	0,432	0,428	68,57	0,199	
7,60	0,410	0,405	92,60	0,199	
8,50	0,392	0,388	115,67	0,200	
20,22	0,259	0,262	188,33	0,198	

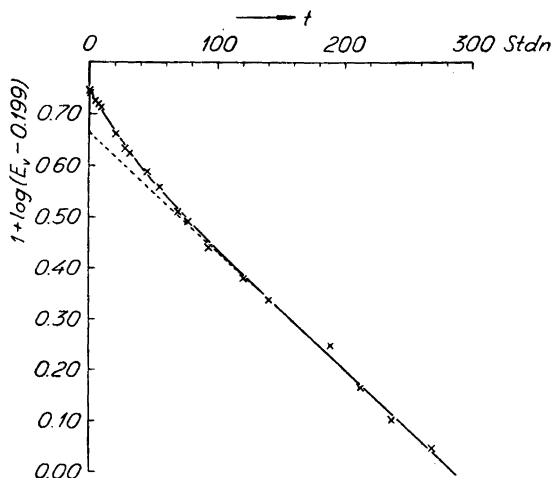


Fig. 2. $1 + \log (E_v - E_G)$ als Funktion der Zeit t für 1,2-Dinitritodiäthylendiamin-kobalt(III)-nitrat. Versuchsreihe Nr. 67 a. Isomerisationstemperatur der festen Verbindung: 20.0°C .

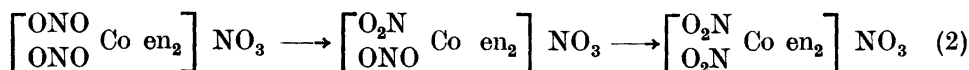
Wie in der früheren Arbeit¹ wurde so $\log (E_v - E_G)$ gegen t graphisch aufgetragen. Durch die resultierenden Punkte jeder Versuchsreihe liess sich eine ausgleichende Kurve von dem in Fig. 2 wiedergegebenen Typ ziehen. Es ist eine Linie, die für kleinere t -Werte gegen die Abscissenachse schwach gekrümmt ist. Für grössere t -Werte geht sie in eine Gerade über. In jeder einzelnen Kinetikreihe wurde dabei für E_G der Extinktionswert benutzt, den eine auf 60° über Nacht erhitzte Probe des fraglichen Salzpräparates unter den oben S. 57 angegebenen Bedingungen gab.

Die E_G -Werte aller Reihen schwanken zwischen den Extremwerten 0,213 und 0,171. Das hängt sicherlich mit der Gegenwart kleiner Mengen von schwer zu entfernenden Verunreinigungen in dem festen, leichtlöslichen Dinitritnitrat zusammen. Der Kobaltgehalt der benutzten Präparate dieses Salzes wechselte zwischen 17,57 und 17,72 % mit dem Durchschnittswert 17,64 %. (Theoretischer Wert 17,69 %). Man kann aber die Reinigung des Ausgangsmaterials kaum länger treiben, als es hier geschehen ist, denn bei weiteren Umfällungen aus wässriger Lösung liegt die Gefahr sehr nahe, dass beim Anfang der kinetischen Messungen mit dem festen Salze die erste Stufe der Isomerisation schon vorüber sei. Dann würde der gekrümmte Teil der $\log (E_v - E_G)$ -Kurve gar nicht zum Vorschein kommen. Wenn zur Bereitung einer Versuchslösung ein Salzpräparat benutzt wurde, das nach der Erhitzung auf 60°C ausserdem mit festem Ammoniumnitrat umgefällt war, zeigte die Lösung unter den obigen Bedingungen (vgl. S. 57) eine Extinktion E_G , die sich nur sehr wenig von dem Extinktionswert E_G unterschied, den das nicht umgefällte, aber erhitzte Salz gab. Für die Versuchsreihe Nr. 71 a war z. B. E_G 0,196 und E_G 0,199; für Nr. 70 a 0,178 und 0,179; für Nr. 74 a 0,200 und 0,201 und für Nr. 75 a 0,200 und 0,199. Noch eine Umfällung ist also nicht hinreichend, um die Unterschiede in E_G zu eliminieren.

Die Form der $\log (E_V - E_G)$ -Kurven und die Erfahrungen aus der vorigen Untersuchung¹ machten es naheliegend, zu prüfen, ob der Zusammenhang zwischen $E_V - E_G$ und der Zeit t durch eine Gleichung vom Typ

$$E_V - E_G = C \cdot 10^{-\lambda_1 \cdot t} + D \cdot 10^{-\lambda_2 \cdot t} \quad (1)$$

ausgedrückt werden könne. C , D , λ_1 und λ_2 sind dabei Konstanten, deren Werte empirisch zu bestimmen sind. Eine Relation dieser Art wäre zu erwarten, falls die Isomerisation in zwei Stufen nach dem Schema



vor sich geht und wenn beide Stufenreaktionen erster Ordnung sind, aber verschiedene Geschwindigkeitskonstanten haben. (Vgl. Adell¹ S. 14—17.) Der geradlinige Verlauf der $\log (E_V - E_G)$ -Kurve für grosse t -Werte wird zwanglos durch die Annahme erklärt, dass eine der Konstanten, z. B. λ_1 , erheblich grösser als die andere λ_2 sei. Dann lässt sich in diesem t -Gebiete $C \cdot 10^{-\lambda_1 \cdot t}$ neben $D \cdot 10^{-\lambda_2 \cdot t}$ vernachlässigen, und man hat

$$\log (E_V - E_G) = \log D - \lambda_2 \cdot t \quad (3)$$

$\log D$ und $-\lambda_2$ können somit als die Ordinate im Nullpunkt und der Winkelkoeffizient für diejenige Gerade bestimmt werden, in die die $\log (E_V - E_G)$ -Kurve übergeht.

Wenn die Gleichung (1) gültig sei, müsste weiter

$$\log [E_V - E_G - D \cdot 10^{-\lambda_2 \cdot t}] = \log C - \lambda_1 \cdot t \quad (4)$$

sein, und wenn man die nach der obigen Methode bestimmten Werte von D und λ_2 benutzt, sollte dieser Zusammenhang für kleinere t -Werte in einem t -Diagramm Punkte ergeben, die auf einer neuen Gerade liegen. Das war auch mit befriedigender Annäherung der Fall, und die Ordinate im Nullpunkt und der Winkelkoeffizient dieser Gerade gaben die gesuchten Werte von $\log C$ und $-\lambda_1$. Auf der zweiten Zeile jeder der Tabellen 1—9 wird die für die fragliche Versuchsreihe auf die obige Weise empirisch bestimmte Formel vom Typ (1) angegeben.

Für eine Isomerisation nach dem Schema (2) oben, die also als zwei konsekutive Reaktionen erster Ordnung mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten verläuft, kann man folgenden theoretischen Ausdruck für $E_V - E_G$ herleiten (Adell¹):

$$E_V - E_G = A \cdot 10^{-K_1 t} + B \cdot 10^{-K_2 t} \quad (5)$$

mit $A = ad \cdot \left(\alpha_1 - \alpha_2 \cdot \frac{K_1}{K_1 - K_2} + \alpha_3 \cdot \frac{K_2}{K_1 - K_2} \right)$ und (6)

$$B = \left(\frac{aK_1}{K_1 - K_2} + b \right) \cdot d \cdot (\alpha_2 - \alpha_3) \quad (7)$$

Hier sind α_1 , α_2 und α_3 die molaren Extinktionskoeffizienten des Dinitrito-, des Nitronitrito- und des Dinitronitrats, a und b die Konzentrationen der beiden ersten Isomeren bei $t = 0$, d. h. beim Auflösungszeitpunkte der ersten Probe, wie K_1 und K_2 die Geschwindigkeitskonstanten auf dekadische Logarithmen bezogen für die erste bzw. zweite Stufe der Isomerisation. d ist die absorbierende Schichtdicke der Versuchslösung.

Wenn man nun die empirische Gleichung (1) mit der theoretischen (5) identifizieren will, d. h. wenn man (1) durch die Annahme einer zweistufigen Isomerisation zu erklären versucht, so entsteht die Frage, ob man K_1 gleich dem grösseren λ_1 und A gleich C bzw. K_2 gleich dem kleineren λ_2 und B gleich D zu setzen hat oder umgekehrt. Die Frage kann durch Vergleich des gefundenen Quotienten C/D mit dem theoretischen A/B beantwortet werden. Zwar kennt man die Werte von a , b , α_1 und α_2 nicht; wird b aber in erster Annäherung neben $a \cdot \frac{K_1}{K_1 - K_2}$ vernachlässigt und α_2 gleich $\frac{1}{2} \cdot (\alpha_1 + \alpha_3)$ gesetzt, so kommt man zu dem approximativen Ausdruck

$$\frac{A}{B} \simeq 1 - 2 \cdot \frac{K_2}{K_1} \quad (8)$$

Tabelle 10 gibt einen Überblick über die gefundenen Werte von C/D und die nach (8) berechneten Werte von A/B . Die letzteren werden mit A'/B' bzw. A''/B'' bezeichnet, je nachdem $K_1 = \lambda_1$ und $K_2 = \lambda_2$ oder $K_1 = \lambda_2$ und $K_2 = \lambda_1$ gesetzt wurden. ($\lambda_1 > \lambda_2$)

Tabelle 10. Gefundene Werte von C/D und nach (8) berechnete Werte von A/B .

Versuchsreihe Nr.	Temp.	$(C/D)_{\text{gef.}}$	$(A'/B')_{\text{ber.}}$	$(A''/B'')_{\text{ber.}}$
62 a	20° C	0,21	0,75	— 14,9
67 a	20° C	0,22	0,70	— 13,5
71 a	20° C	0,21	0,76	— 15,5
61 a	30° C	0,26	0,56	— 8,1
70 a	30° C	0,34	0,69	— 11,7
74 a	30° C	0,25	0,64	— 10,1
73 a	40° C	0,27	0,53	— 7,5
75 a	40° C	0,15	0,52	— 7,2

Man findet, dass, wenn man von einer stufenweisen Isomerisation ausgeht, so lassen sich die empirischen Daten nur mit der Annahme $K_1 > K_2$ vereinen. Für $K_1 < K_2$ stimmt C/D an Vorzeichen mit B''/A'' nicht überein. Dass C/D zwar grössenordnungsmässig A'/B' nahe kommt, aber jedoch nicht unbedeutend kleiner als A'/B' ist, wird verständlich, wenn man bedenkt, dass man bei der Berechnung von A/B in dem Ausdruck für B b vernachlässigt (vgl. (7) oben) und somit sicherlich einen zu kleinen B -Wert verwendet hat. Wegen der unvermeidlichen Umfällungen des Dinitritosalzes ist b sicherlich > 0 für $t = 0$, lässt sich aber nicht berechnen.

Die mit der zu jeder Versuchsreihe gehörigen Formel vom Typ (1) berechneten Werte von E_v sind in den Kolonnen 3 und 6 der Tabellen 1 bis 9 den gefundenen an die Seite gestellt. Die Übereinstimmung ist bei jedem Zeitpunkt sehr gut, und die Differenzen betragen im Mittel 0,9 %. Nur selten liegen sie zwischen 1 und 2 %. Sie überschreiten somit nicht die Grenzen der Versuchsfehler. Man muss also schliessen, dass die Veränderung von E_v mit der Zeit t durch die Annahme gut erklärt wird, dass die Isomerisation des Dinitritnitrats stufenweise als zwei konsekutive Reaktionen erster Ordnung verläuft.

Tabelle 11. Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 (in h^{-1} , auf dekadische Logarithmen bezogen) für die erste und zweite Isomerisationsstufe.

Versuchsreihe Nr.	Tabelle Nr.	Temp.	K_1	K_2	A	B
62 a	1	20,0° C	0,0215	0,0027	0,093	0,442
67 a	2	20,0° C	0,0155	0,0023	0,099	0,459
71 a	3	20,0° C	0,0215	0,0026	0,089	0,422

Mittelwerte: $K_1 = 0,019_5 \pm 0,002$ $K_2 = 0,0025 \pm 0,0001$.

Versuchsreihe Nr.	Tabelle Nr.	Temp.	K_1	K_2	A	B
60 a	4	30,0° C	0,044	(0,0097)	0,114	0,436
61 a	5	30,0° C	0,044	0,0097	0,110	0,418
70 a	6	30,0° C	0,054	0,0085	0,142	0,416
74 a	7	30,0° C	0,054	0,00975	0,110	0,448

Mittelwerte: $K_1 = 0,049 \pm 0,003$ $K_2 = 0,0093 \pm 0,0004$.

Versuchsreihe Nr.	Tabelle Nr.	Temp.	K_1	K_2	A	B
73 a	8	40,0° C	0,160	0,0375	0,110	0,403
75 a	9	40,0° C	0,165	0,040	0,062	0,409

Mittelwerte: $K_1 = 0,162 \pm 0,003$ $K_2 = 0,039 \pm 0,001$.

In Tabelle 11 sind die gefundenen Werte von K_1 , K_2 , A und B nebst den Mittelwerten von K_1 und K_2 verzeichnet. Die erste Versuchsreihe 60 a war zu kurz, um eine graphische Bestimmung von K_2 zu erlauben. Dort wurde der K_2 -Wert der Reihe 61 a verwendet. Er wird deshalb bei der Reihe 60 a in Klammern gesetzt und bei der Berechnung des mittleren Wertes von K_2 ausgeschlossen. K_1 und K_2 sind ebenso gut reproduzierbar wie in der vorigen Arbeit ¹ (mittlerer Fehler des Mittelwertes rund 6 % bzw. 4 %). Der Einfluss kleiner Mengen schwer zu entfernender Verunreinigungen in den benutzten Salzpräparaten (vgl. S. 61 oben) muss deshalb sehr unbedeutend sein. (Wenn eine etwaige Verunreinigung sich während der Isomerisation des Dinitritnitrats nicht verändert, übt es natürlich auf den ($E_v - E_G$)-Wert keinen Einfluss aus.)

Wenn man die drei Mittelwerte von K_1 graphisch gegen $\frac{1}{T}$ einzeichnet, wo T die absolute Versuchstemperatur ist, und durch die resultierenden Punkte die bestmögliche Gerade zieht, findet man für diese die Gleichung

$$\log K_1 = 12,660 - \frac{4220}{T} \quad (9)$$

Für K_2 erhält man in ähnlicher Weise

$$\log K_2 = 16,061 - \frac{5476}{T} \quad (10)$$

Der ersten Gleichung entspricht eine Aktivierungsenergie q' von 19,30 kcal und eine Aktionskonstante α' von $4,57 \cdot 10^{12} \text{ h}^{-1}$; der zweiten die analogen Werte $q'' = 25,05 \text{ kcal}$ und $\alpha'' = 1,15 \cdot 10^{16} \text{ h}^{-1}$. Dass K_1 4,2 bis 7,8 mal grösser als K_2 ist und dass der Quotient K_1/K_2 mit steigender Temperatur sinkt, wird durch die grössere Aktivierungsenergie in der zweiten Isomerisationsstufe bedingt.

Durch Tabelle 12 wird ein Vergleich zwischen den Daten für das 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrat dieser Untersuchung mit denjenigen der vorigen Arbeiten ^{7,1} über Nitritopentamminkobalt(III)-nitrat und 1,6-Dinitritodipyridindiaminkobalt(III)-nitrat ermöglicht. Man findet erstens, dass für die obige *Trans*verbindung K_1 zwar von derselben Grössenordnung, aber etwa 35 % kleiner als für die *Cis*verbindung ist, dass K_2 andererseits für das *Trans*nitrat rund zehnmal kleiner als für das *Cis*nitrat ist. Für die erste Isomerisationsstufe unterscheiden sich die Werte der Aktivierungs-

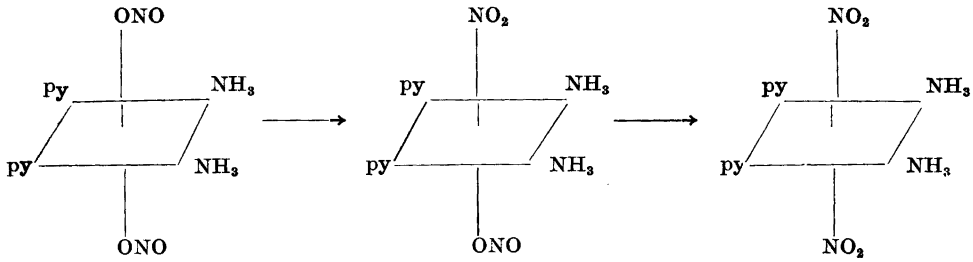
Tabelle 12. Die gefundenen kinetischen Daten der bisher untersuchten Nitrate mit einer oder zwei Nitritgruppen. (Dekadische Logarithmen; Zeit in Stunden angegeben.)

Komplexsalz	20° C		30° C		40° C	
	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2
$[\text{ONO} \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5] (\text{NO}_3)_2$	0,016	—	0,051	—	0,192	—
<i>trans</i> - $[(\text{ONO})_2\text{Co py}_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	0,012	0,000254	0,033	0,00089	0,105	0,0039
<i>cis</i> - $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$	0,0195	0,0025	0,049	0,0093	0,162	0,039

Komplexsalz	$K_1 : K_2$			q' kcal	q'' kcal	α' sec ⁻¹	α'' sec ⁻¹
	20° C	30° C	40° C				
$[(\text{ONO})\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$	—	—	—	21,89	—	$9,5 \cdot 10^{10}$	—
<i>trans</i> - $[(\text{ONO})_2\text{Co py}_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	47,2	37,1	26,9	19,89	24,70	$2,2 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^{11}$
<i>cis</i> - $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$	7,8	5,3	4,2	19,30	25,05	$1,3 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^{12}$

energie q' und der Aktionskonstante α' der beiden Salze nur wenig. Auch für die zweite Stufe ist die Aktivierungsenergie q'' der Dinitritosalze fast dieselbe, ist aber erheblich grösser als q' . Die zehnmal kleineren K_2 -Werte der *Trans*verbindung werden zum grössten Teil durch die bedeutend niedrigere Aktionskonstante dieses Salzes erklärt.

Das Kation von *cis*- $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$ hat ja einen unsymmetrischen Bau, und das benutzte Salz war das Racemat zweier optischen Antipoden. Sowohl bei diesem Salz wie bei *trans*- $[(\text{ONO})_2\text{Co py}_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ wäre es aus statistischen Gründen zu erwarten, dass, falls die beiden Nitritgruppen gleichwertig sind und ihre Isomerisation in ganz derselben Weise durchlaufen, K_1 gleich $2 K_2$ sei. Ansatzweise lassen sich K_1 und K_2 für die erwähnte *Trans*verbindung mit Ausgangspunkt von der Konfiguration der Dinitrito-, Nitronitrito- und Dinitroionen:



in folgender Form schreiben:

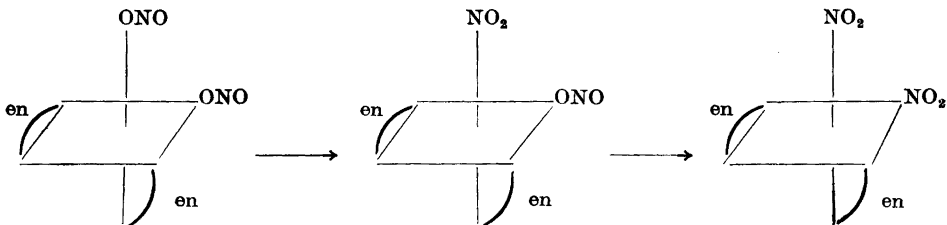
$$K_1 = 2 k \cdot (f_{\text{ONO}})_a \cdot (f_{\text{NH}_3})_k^2 \cdot (f_{\text{py}})_k^2 \quad (11)$$

$$K_2 = k \cdot (f_{\text{NO}_2})_a \cdot (f_{\text{NH}_3})_k^2 \cdot (f_{\text{py}})_k^2 \quad (12)$$

k ist ein Proportionalitätsfaktor. $(f_{\text{ONO}})_a$, $(f_{\text{NO}_2})_a$, $(f_{\text{NH}_3})_k$ und $(f_{\text{py}})_k$ sind Koeffizienten, die den Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten von bzw. einer Nitritogruppe in Axialstellung, einer Nitrogruppe in Axialstellung, einem Ammoniakmolekül in Kantenstellung und einem Pyridinmolekül in Kantenstellung im Verhältnis zu der sich umwandelnden Nitritogruppe ausdrücken sollen. (Es ist nicht mit Sicherheit festgestellt, ob die beiden Pyridinmoleküle der obigen Ionen sich in Axial- oder Kantenstellung zu einander befinden⁸. Das spielt hier aber keine Rolle.) Es scheint sehr wahrscheinlich, dass f_{NH_3} wie f_{py} dieselben Werte in (11) und (12) haben. Daraus gibt sich

$$\frac{K_1}{2 K_2} = \frac{(f_{\text{ONO}})_a}{(f_{\text{NO}_2})_a} \quad (13)$$

Für eines der Spiegelbildisomeren vom *cis*- $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]^+$ -Ion erhält man entsprechend



und

$$K_1 = 2 k \cdot (f'_{\text{ONO}})_k \cdot (f'_{\text{en}})_{kk} \cdot (f'_{\text{en}})_{ka} \quad (14)$$

$$K_2 = k \cdot (f'_{\text{NO}_2})_k \cdot (f'_{\text{en}})_{kk} \cdot (f'_{\text{en}})_{ka} \quad (15)$$

$(f'_{en})_{hk}$ und $(f'_{en})_{ha}$ sind Masse der Einwirkung von Äthylengruppen, deren Koordinationsstellen sich in Kanten-Kanten- bzw. Kanten-Axialstellung zu der sich isomerisierenden ONO-Gruppe befinden. (Die Umwandlung der einen oder anderen Nitritogruppe im Dinitritoion gibt identische Nitronitritoionen.) Für das zweite Spiegelbildisomere vom *cis*- $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]^+$ -Ion kommt man natürlich auch zu den Gleichungen (14) und (15). Wenn man dieselben Werte von $(f'_{en})_{hk}$ bzw. $(f'_{en})_{ha}$ bei der ersten und zweiten Isomerisationsstufe voraussetzt, so findet man für die Isomerisation des Racemates, der Gleichung (13) entsprechend.

$$\frac{K_1}{2K_2} = \frac{(f'_{\text{ONO}})_k}{(f'_{\text{NO}_2})_k} \quad (16)$$

In der Abweichung des Quotienten $K_1/2K_2$ vom Werte eins würde man somit einen Ausdruck für die verschiedenartige Einwirkung einer zweiten ONO- und einer NO_2 -Gruppe auf die Isomerisationsgeschwindigkeit einer ONO-Gruppe haben. Für das *Trans*dinitritodipyridindiamminnitrat mit $K_1/2K_2$ gleich etwa 18,5 macht sich dieser Unterschied viel kräftiger bemerkbar als für das *Cis*dinitritodiäthylendiamminnitrat, wo $K_1/2K_2$ den ungefähren Wert 2,9 hat, und dies trotz dem grösseren, räumlichen Abstand zwischen der ONO- bzw. NO_2 -Gruppe und der sich isomerisierenden Nitritogruppe bei der *Trans*verbindung. (Vgl. Tabelle 12.)

In diesem Zusammenhange ist es von Interesse, dass Grünberg⁹ und Jensen¹⁰ bei stereoisomeren Diaquodiamminplatoionen eine sogenannte Transwirkung gefunden haben. Jensen hatte für *cis*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ die Säuredissoziationskonstanten $K'_s = 2,76 \cdot 10^{-6}$ und $K''_s = 4,79 \cdot 10^{-8}$ wie für das stereoisomere *Trans*-ion die Werte $K'_s = 4,79 \cdot 10^{-5}$ und $K''_s = 4,17 \cdot 10^{-8}$ bei 20° C und in wässriger Lösung bestimmt. Für diese symmetrischen, zweibasischen Kationsäuren macht die Abweichung der Grösse $K'_s/4 K''_s$ vom Werte eins ein Mass aus für die Verschiedenheit der Einwirkung einer Aquo- und einer Hydroxogruppe auf die Dissoziation einer zweiten Aquogruppe. Für das *Cis*-ion wird $K'_s/4 K''_s$ gleich 14,5, für das *Trans*-ion 288 berechnet. Die erwähnte Verschiedenheit macht sich also bei der *Trans*verbindung viel stärker geltend. Das wird mit der Transwirkung in Zusammenhang gesetzt, d. h. damit, dass bei der Wechselwirkung koordinierter Gruppen die quantenmechanische Wirkung durch die chemischen Bindungen hindurch erheblich grösser als die elektrostatische Feldwirkung sein kann.

Es muss aber betont werden, dass die grosse Differenz im $K_1/2K_2$ -Wert für die hier fraglichen festen Dinitritonitrate nicht nur von der Verschiedenartigkeit der Stellung der Dinitritogruppen, sondern auch von der andersartigen Natur der übrigen Liganden in der inneren Sphäre bedingt werden

kann. Deshalb wird eine Untersuchung über die Isomerisationsgeschwindigkeit des festen *trans*-Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrats geplant, deren Daten mit denjenigen der entsprechenden *Cis*-Verbindung dieser Arbeit zu vergleichen sind. Dabei wird nur die Unähnlichkeit im räumlichen Bau der Kationen mit hineinspielen.

Die Zuverlässigkeit der Konfigurationsbestimmung von den fraglichen Verbindungen ist natürlich eine unerlässliche Bedingung jeder Diskussion der obigen Art. Bei $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ONO} \\ (2) \text{ONO} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{NO}_3$ ist die Konfiguration durch die Spaltbarkeit der entsprechenden Dinitroverbindung in zwei Spiegelbildisomere ermittelt worden. Bei $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ONO} \\ (6) \text{ONO} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{PY}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$ andererseits gründet Werner¹¹ die Konfigurationsbestimmung auf eine empirisch gefundene Regel. Die entsprechende feste Dinitroverbindung, das Endprodukt der Isomerisation, gibt nämlich wie alle 1,6-Dinitrosalze, mit konzentrierter Salzsäure verrieben, das intensiv rote Chlorid $\left[\begin{array}{c} (1) \text{Cl} \\ (6) \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{PY}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$. Durch einen besonderen Versuch habe ich bestätigt, dass auch das entwässerte Salz $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ONO} \\ (6) \text{ONO} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{PY}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{NO}_3$, das in der vorigen Untersuchung¹ benutzt wurde, nach vollständiger Isomerisation die obige Reaktion zeigte. Der Schluss auf die Axial- oder Kantenstellung der Dinitritogruppen ist natürlich nur so lange bündig, als man annehmen darf, dass diese Gruppen während der Isomerisation ihre gegenseitige Stellung innerhalb des Komplexions nicht verändern, und für die *Trans*-Verbindung ausserdem, dass die erwähnte empirische Regel ausnahmslos gilt.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Für $\left[\begin{array}{c} (1) \text{O}_2\text{N} \\ (2) \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{NO}_3$ und $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ONO} \\ (2) \text{ONO} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{NO}_3$ werden Extinktionskurven wässriger Lösungen bei 20,0° C und in den Wellenlängengebieten 380—560, bzw. 390—570 m μ mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer (Modell DU) ermittelt. Für das Dinitritonitrat ergeben sich wegen der Isomerisation des komplexen Kations nur annähernde Extinktionswerte. Das Dinitritonitrat hat bei 390 m μ ein Absorptionsminimum und bei 435 m μ ein Maximum; für das Dinitronitrat liegt das Minimum bei 415 m μ und das Maximum bei 455 m μ . Im letzten Fall sind beide somit gegen grössere Wellenlängen verschoben. Das Maximum ist hier auch bedeutend kleiner als bei der Dinitroverbindung.

2. Es wird der Isomerisation von festem $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ ONO} \\ (2) \text{ ONO} \end{array} \text{ Co en}_2 \right] \text{NO}_3$ bei 20,0°, 30,0° und 40,0° C in etwa derselben Weise wie in einer früheren Arbeit¹ dadurch gefolgt, dass man von Zeit zu Zeit Proben der konstanten Zusammensetzung



bereitet und deren Extinktion $(E_V)_T$ im Auflösungszeitpunkte T des festen Salzes bei der Wellenlänge $\lambda = 510 \text{ m}\mu$, der Schichtdicke 3,00 cm und der Temperatur 20,0° C bestimmt.

3. $(E_V)_T$ wird durch graphische Extrapolation aus 10 bis 12 innerhalb etwa 20 Minuten und t Minuten nach T gemessenen Extinktionswerten $(E_V)_{T+t}$ der fraglichen Versuchslösung ermittelt. Die $(E_V)_{T+t}$ -Werte ergeben, gegen t eingezeichnet, Punkte, die sehr nahe an einer Gerade liegen.

4. Mit wachsender Zeit fällt $(E_V)_T$ (im folgenden E_V geschrieben) und nähert sich langsam als Grenzwert der Extinktion E_G einer Versuchslösung der Zusammensetzung 0,004 M Dinitronitrat + 0,01 M HOCOCH₃ + 0,01 M NaOCOCH₃ (die übrigen Versuchsbedingungen gleich den in 2 oben angegebenen).

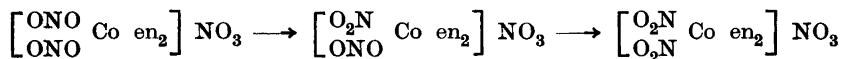
5. Das Dinitronitrat wird durch Erhitzen des Dinitroisomeren über Nacht auf 60° C hergestellt.

6. Die gefundenen $(E_V - E_G)$ -Werte können sehr gut in Formeln vom Typ

$$E_V - E_G = C \cdot 10^{-\lambda_1 \cdot t} + D \cdot 10^{-\lambda_2 \cdot t}$$

zusammengefasst werden. Die Konstanten C , D , λ_1 und λ_2 werden graphisch wie in der vorigen Untersuchung¹ aus logarithmischen Kurven bestimmt.

7. Es wird gezeigt, dass die Gleichungen dieser Form sich durch die Annahme einer zweistufigen Isomerisation:



verstehen lassen, die als zwei konsekutive Umwandlungen erster Ordnung verläuft. Wenn man die Geschwindigkeitskonstanten der ersten und zweiten Teilisomerisation mit K_1 und K_2 bezeichnet, dann muss K_1 gleich λ_1 und K_2 gleich λ_2 sein, wo λ_1 grösser als λ_2 ist.

8. Für K_1 resultieren bei 20,0°, 30,0° und 40,0° C die Werte 0,0195; 0,049 und 0,162 und für K_2 0,0025; 0,0093 und 0,039 (dekadische Logarithmen;

Zeit in Stunden angegeben). Daraus ergibt sich für die erste Isomerisierungsstufe die Aktivierungsenergie $q' = 19,30$ und die Aktionskonstante $\alpha' = 1,3 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$; für die zweite entsprechend $q'' = 25,05 \text{ kcal}$ und $\alpha'' = 3,2 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$.

9. Der Quotient K_1/K_2 macht also bei $20,0^\circ$; $30,0^\circ$ und $40,0^\circ$ 7,8; 5,3 und 4,2 aus, während er für das früher¹ untersuchte Salz $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ONO} \\ (6) \text{ONO} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{PY}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{NO}_3$ bei bzw. 47,2, 37,1 und 26,9 und also erheblich höher liegt. Diese Tatsache wird diskutiert.

Meinem Assistenten Boo Frejrud verdanke ich eine intensive und interessierte Mitarbeit. Sein Anstellen wurde durch mir von *Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd* bewilligte Mittel ermöglicht. Hierfür sage ich meinen besten Dank. Dem Leiter unseres Instituts, Herrn Professor Dr. S. Bodfors, danke ich für freundliches Entgegenkommen, das die Arbeit in mehreren Hinsichten erleichtert hat. Das in dieser Arbeit verwendete Äthylendiamin ist mir von A. B. Leo, Hälsingborg, durch Herrn Zivilingenieur Ove Fernö geliefert worden. Ich bin ihm für seine grosse Zuvorkommenheit sehr dankbar.

LITERATUR

1. Adell, B. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 1.
2. Werner, A. und Jantsch, G. *Ber.* **40** (1907) 4430.
3. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 268.
4. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 780.
5. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 781.
6. Werner, A. *An.* **386** (1911) 88.
7. Adell, B., und Thölin, G. *Acta Chem. Scand.* **1** (1947) 624.]
8. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 472.
9. Grünberg, A. *Acta physicochim. URSS* **3** (1935) 573.
10. Jensen, K. A. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **242** (1939) 87.
11. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 771.
12. Kuroya, H. *J. of the Institute of Polytechnics, Osaka City University* **1** (1950) Series C, 29.
13. Adell, B. *Z. anorg. Chem.* **252** (1944) 272.

Eingegangen am 25. Oktober 1950.