

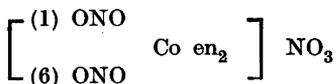
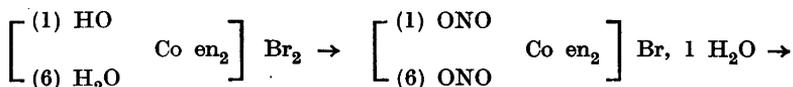
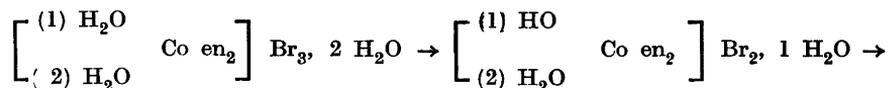
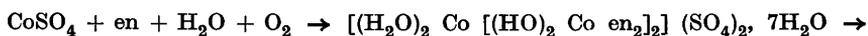
Extinktiometrische Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Isomerisation von festem 1,6-Dinitrito- in 1,6-Dinitrodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrat

BIRGER ADELL

Anorganische Abteilung, Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

Von instabilen festen Dinitritokobalt(III)-verbindungen sind in zwei früheren Arbeiten das 1,6-Dinitritodipyridindiamminkobalt-(III)-nitrat¹ und das 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrat² mit Rücksicht auf ihre Isomerisationsgeschwindigkeit vom Verfasser untersucht worden. Es war der Zweck dieser Arbeit, das kinetische Studium auf das Stereoisomere der letztgenannten Verbindung, d.h. auf das 1,6-Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrat zu erweitern, und somit den Einfluss einer verschiedenartigen, gegenseitigen Stellung der Nitritgruppen auf die Geschwindigkeitsverhältnisse bei sonst unverändertem Bau des Komplexions zu untersuchen.

Folgender Synthesegang wurde zur Herstellung des festen 1,6-Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrats benutzt.



Durch eine äthylendiaminhaltige wässrige Lösung von Kobaltsulfat wurde während mehrerer Stunden bei etwa 50° C Luft gesaugt. (Werner und Jantsch³; Adell².) Die dabei abgeschiedene Verbindung $[(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Co} [(\text{HO})_2 \text{Co en}_2]_2] (\text{SO}_4)_2, 7\text{H}_2\text{O}$ gab, wenn man

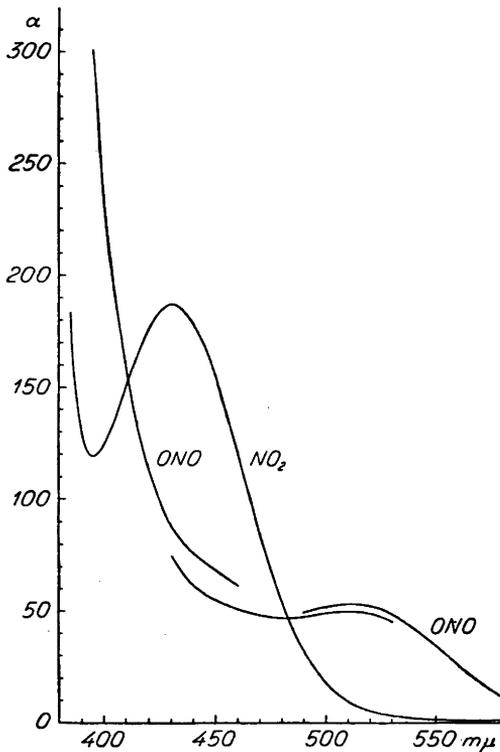


Fig. 1. Der molare, dekadische Extinktionskoeffizient α von 1,6-Dinitro- und 1,6-Dinitrodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrat als Funktion der Wellenlänge λ (in $m\mu$).

sie mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieb, 1,2-Diaquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid (Werner ⁴), aus dessen wässriger Lösung sich das 1,2-Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid mit Pyridin ausfällen liess (Werner ⁵). Dies Salz konnte durch Kochen mit Kalilauge und danach folgende, in der Kälte durchgeführte Neutralisation mit Bromwasserstoffsäure in das isomere 1,6-Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid übergeführt werden (Werner ⁶). Seine wässrige Lösung gab, mit konzentrierter Essigsäure und festem Natriumnitrit versetzt, das 1,6-Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid (Werner ⁷), aus dessen Lösung das entsprechende Nitrat durch Fällung mit festem Ammoniumnitrat dargestellt wurde (Werner ⁸). Das Endprodukt wurde schliesslich zur Reinigung mit Ammoniumnitrat umgefällt.

Das für die Messungen nötige 1,6-Dinitrodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrat, wurde aus reinstem Dinitronitrat durch etwa 17-stündige Erwärmung auf 60° C und nachherige Umfällung mit festem Ammoniumnitrat dargestellt.

Die verwendeten Präparate der beiden Isomeren zeigten bei gravimetrischer Bestimmung (vgl. Adell und Thölin ⁹) einen Kobaltgehalt, der dem theoretischen (17,69 %) immer sehr nahe kam.

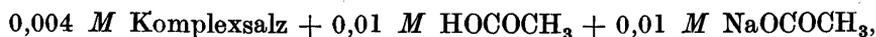
Ganz wie in der vorigen Arbeit ² wurde für wässrige Lösungen von Dinitronitrat die Extinktionskurve im Wellenlängegebiete $385 \leq \lambda \leq 580 m\mu$ und für Lösungen von neu hergestelltem Dinitronitrat eine annähernde

Extinktionskurve bei $395 \leq \lambda \leq 580 \text{ m}\mu$ bestimmt. Für die beiden Salze wurde der Kobaltgehalt 17,71 bzw. 17,71 % gefunden. Es wurde auch kontrolliert, dass das Dinitronitrat nach noch einer Umfällung innerhalb der Grenzen der Messfehler eine unveränderte Extinktionskurve gab. In Fig. 1 ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient α als Funktion von λ wiedergegeben. Man findet für die Dinitroverbindung ein Absorptionsminimum bei $\lambda = 395 \text{ m}\mu$ und ein Maximum bei $\lambda = 430 \text{ m}\mu$. Das Dinitritosalz hat ein flaches Minimum für $\lambda = 480 \text{ m}\mu$ und ein ebenso flaches Maximum für $\lambda = 515 \text{ m}\mu$. Kuroya und Tsuchida¹⁰ finden für die erste Absorptionsbande des Dinitronitrats die Frequenz $\nu_{\text{Max}} = 69,9 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, der Wellenlänge $\lambda_{\text{Max.}} = 429 \text{ m}\mu$ entsprechend. Aus ihrer Extinktionskurve kann man weiter für das angrenzende Minimum $\nu_{\text{Min.}}$ auf $75,4 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ und $\lambda_{\text{Min.}}$ somit auf $398 \text{ m}\mu$ schätzen. Die Übereinstimmung mit den Daten dieser Arbeit ist also gut. Es ist auch zu bemerken, dass der Übergang vom Dinitrosalz zum Dinitritosalz wie bei den analogen *cis*-Verbindungen (vgl. Adell²) eine bedeutende Verschiebung des Maximums und Minimums gegen grössere Wellenlängen bewirkt. Die mit dem Übergang verknüpfte Erniedrigung von $\alpha_{\text{Max.}}$ ist hier noch ausgeprägter als bei den *cis*-Salzen. Tsuchida¹¹ schreibt die langwelligste Absorptionsbande komplexer Verbindungen Elektronensprüngen in der ungesättigten Übergangsschale des Zentralions zu, und die Verschiebung dieser Bande bei Substitution eines Liganden durch einen anderen wird durch den grösseren oder kleineren Einfluss des elektrischen Feldes des Liganden auf die erwähnten Elektronensprünge erklärt. Empirisch findet er folgende Reihe der Liganden, nach abnehmendem hypsochromem Effekt geordnet



Als einzige Beispiele zur Klarlegung der gegenseitigen Lage der Nitro- und Nitritgruppen in dieser Reihe werden die Verbindungen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ angezogen. Die in der vorigen² und der vorliegenden Arbeit für 1,2- bzw. 1,6-Dinitro- und Dinitritodiäthylendiaminkobalt(III)-nitrat bestimmten Extinktionskurven bestätigen nun die Annahme, dass die Nitrogruppe eine hypsochromere Wirkung als die Nitritgruppe auf die fragliche Absorptionsbande ausübt.

Bei den mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer extinktiometrisch durchgeführten kinetischen Messungen war die Wellenlänge des verwendeten Lichtes $\lambda = 510 \text{ m}\mu$, und die Versuchstemperaturen des festen Salzes $20,0^\circ$, $30,0^\circ$ und $40,0^\circ \text{ C}$. Die Probelösungen hatten immer die Zusammensetzung



und deren Schichtdicke war $3,00 \text{ cm}$.

Betreffs der Einzelheiten der Messmethode wie der Extrapolation der Extinktion der Versuchslösung zum Auflösungs Augenblicke des Salzes sei auf zwei vorhergehende Arbeiten^{1, 2} des Verfassers hingewiesen.

In den Tabellen 1—8 sind die primären Versuchsdaten unter den Überschriften t und $(E_V)_{\text{gef.}}$ zusammengestellt. Die Zeit t wird vom Auflösungszeitpunkt der ersten Probe jeder Reihe als Nullpunkt gerechnet. E_V gibt den zum Auflösungszeitpunkt der fraglichen Probe extrapolierten Extinktionswert der Versuchslösung an.

Tabelle 1. Versuchsreihe Nr 78a. Temperatur 20,0° C.

Formeln: a) $E_V - 0,111 = 0,470 \cdot 10^{-0,00155 \cdot t} - 0,024 \cdot 10^{-0,00442 \cdot t}$
 b) $E_V - 0,111 = 10^{-0,00250 \cdot t} \cdot (0,441 + 0,00136 \cdot t)$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,556	0,557	0,552	77,93	0,456	0,456	0,460
2,55	0,551	0,553	0,549	93,38	0,443	0,439	0,443
6,29	0,545	0,548	0,545	126,01	0,410	0,404	0,407
20,63	0,526	0,528	0,527	165,44	0,369	0,367	0,368
26,38	0,519	0,521	0,521	189,63	0,349	0,346	0,346
31,33	0,515	0,514	0,515	213,49	0,327	0,328	0,325
44,99	0,495	0,496	0,498	263,56	0,288	0,293	0,286
54,21	0,486	0,485	0,488				

Tabelle 2. Versuchsreihe Nr 81a. Temperatur 20,0° C.

Formeln: a) $E_V - 0,113 = 0,743 \cdot 10^{-0,00160 \cdot t} - 0,165 \cdot 10^{-0,00427 \cdot t}$
 b) $E_V - 0,113 = 10^{-0,00230 \cdot t} \cdot (0,570 + 0,00200 \cdot t)$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,685	0,691	0,683	206,22	0,443	0,439	0,442
14,58	0,668	0,674	0,667	231,08	0,418	0,413	0,416
38,48	0,636	0,645	0,640	255,06	0,393	0,390	0,392
62,47	0,613	0,614	0,612	281,61	0,369	0,366	0,368
86,72	0,591	0,582	0,582	304,75	0,351	0,347	0,347
111,98	0,558	0,550	0,551	326,23	0,331	0,330	0,330
134,97	0,515	0,521	0,524	350,41	0,312	0,312	0,311
159,03	0,489	0,492	0,495	375,42	0,294	0,295	0,293
183,23	0,457	0,464	0,467	457,95	0,242	0,249	0,244

Tabelle 3. Versuchsreihe Nr 64a. Temperatur 30,0° C.

Formeln: a) $E_V - 0,105 = 0,622 \cdot 10^{-0,00769 \cdot t} - 0,118 \cdot 10^{-0,0316 \cdot t}$ b) $E_V - 0,105 = 10^{-0,0105 \cdot t} \cdot (0,500 + 0,00754 \cdot t)$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,609	0,609	0,605	49,53	0,361	0,362	0,369
0,508	0,605	0,608	0,603	54,98	0,355	0,338	0,347
1,41	0,604	0,605	0,599	68,72	0,310	0,288	0,298
2,92	0,596	0,600	0,591	78,63	0,278	0,259	0,268
7,44	0,571	0,582	0,569	102,37	0,207	0,206	0,212
19,50	0,499	0,517	0,509	123,57	0,170	0,175	0,177
25,85	0,473	0,481	0,477	140,53	0,153	0,157	0,157
30,47	0,451	0,456	0,454	211,84	0,120	0,120	0,118
43,73	0,385	0,387	0,393				

Tabelle 4. Versuchsreihe Nr 77a. Temperatur 30,0° C.

Formeln: a) $E_V - 0,110 = 0,626 \cdot 10^{-0,00789 \cdot t} - 0,135 \cdot 10^{-0,0270 \cdot t}$ b) $E_V - 0,110 = 10^{-0,0118 \cdot t} \cdot (0,499 + 0,00919 \cdot t)$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,609	0,601	0,609	44,28	0,376	0,381	0,382
0,93	0,605	0,598	0,605	50,08	0,357	0,356	0,356
3,13	0,593	0,590	0,595	53,62	0,338	0,342	0,341
5,67	0,583	0,580	0,582	56,45	0,328	0,331	0,330
8,85	0,568	0,565	0,566	68,20	0,293	0,289	0,287
20,33	0,497	0,505	0,505	71,30	0,278	0,280	0,276
26,38	0,472	0,471	0,472	73,62	0,275	0,273	0,269
29,55	0,452	0,455	0,455	140,10	0,151	0,159	0,150

Tabelle 5. Versuchsreihe Nr 82a. Temperatur 30° C.

Formeln: a) $E_V - 0,111 = 0,870 \cdot 10^{-0,00880 \cdot t} - 0,322 \cdot 10^{-0,0232 \cdot t}$ b) $E_V - 0,111 = 10^{-0,0120 \cdot t} \cdot (0,550 + 0,0128 \cdot t)$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,677	0,659	0,661	68,88	0,332	0,318	0,324
2,72	0,653	0,656	0,654	74,68	0,306	0,297	0,302
7,52	0,628	0,643	0,636	80,63	0,289	0,277	0,281
20,63	0,555	0,577	0,571	94,02	0,248	0,238	0,241
24,07	0,541	0,556	0,552	104,87	0,218	0,214	0,215
26,57	0,527	0,541	0,538	116,97	0,193	0,192	0,192
32,63	0,497	0,504	0,504	128,72	0,172	0,176	0,174
44,62	0,440	0,434	0,438	141,02	0,159	0,161	0,159
51,12	0,407	0,399	0,404	165,30	0,136	0,142	0,139
56,62	0,386	0,372	0,378				

Tabelle 6. Versuchsreihe Nr 76a. Temperatur 40,0° C.

Formeln: a) $E_V - 0,111 = 0,720 \cdot 10^{-0,0311 \cdot t} - 0,234 \cdot 10^{-0,0533 \cdot t}$
 b) $E_V - 0,111 = 10^{-0,040 \cdot t} \cdot (0,486 + 0,0247 \cdot t)$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,597	0,597	0,597	26,05	0,211	0,213	0,214
1,00	0,582	0,574	0,577	28,00	0,201	0,200	0,200
1,80	0,563	0,556	0,560	30,05	0,188	0,189	0,188
4,33	0,506	0,502	0,509	33,00	0,174	0,175	0,173
6,40	0,463	0,460	0,468	44,00	0,121	0,141	0,138
8,97	0,420	0,412	0,421	50,05	0,119	0,131	0,127
22,75	0,242	0,238	0,240	54,67	0,116	0,125	0,123

Tabelle 7. Versuchsreihe Nr 79a. Temperatur 40,0° C.

Formeln: a) $E_V - 0,110 = 0,725 \cdot 10^{-0,0350 \cdot t} - 0,225 \cdot 10^{-0,647 \cdot t}$
 b) $E_V - 0,110 = 10^{-0,050 \cdot t} \cdot (0,492 + 0,0412 \cdot t)$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,602	0,610	0,602	22,75	0,214	0,218	0,214
1,00	0,585	0,585	0,585	24,93	0,201	0,202	0,196
1,97	0,571	0,561	0,567	27,82	0,170	0,183	0,177
4,43	0,509	0,501	0,515	30,24	0,165	0,171	0,163
6,53	0,463	0,453	0,469	33,95	0,148	0,156	0,148
9,53	0,401	0,392	0,405	44,98	0,125	0,129	0,123
21,07	0,236	0,233	0,230	50,42	0,118	0,122	0,118
21,45	0,232	0,229	0,226				

Tabelle 8. Versuchsreihe Nr 80a. Temperatur 40,0° C.

Formeln: a) $E_V - 0,112 = 1,015 \cdot 10^{-0,0365 \cdot t} - 0,450 \cdot 10^{-0,0580 \cdot t}$
 b) $E_V - 0,112 = 10^{-0,045 \cdot t} \cdot (0,555 + 0,0351 \cdot t)$

$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$	$t(\text{Stdn})$	$(E_V)_{\text{gef.}}$	$(E'_V)_{\text{ber.}}$	$(E''_V)_{\text{ber.}}$
0,00	0,667	0,677	0,667	23,33	0,241	0,235	0,235
2,00	0,615	0,626	0,620	24,33	0,228	0,226	0,225
4,42	0,567	0,563	0,561	26,13	0,206	0,211	0,210
5,77	0,528	0,529	0,529	28,50	0,196	0,195	0,193
7,02	0,498	0,499	0,499	34,03	0,162	0,165	0,164
9,67	0,449	0,439	0,440	44,75	0,132	0,135	0,133
20,90	0,262	0,260	0,260	51,02	0,123	0,125	0,124
21,97	0,256	0,248	0,248	53,17	0,122	0,123	0,122

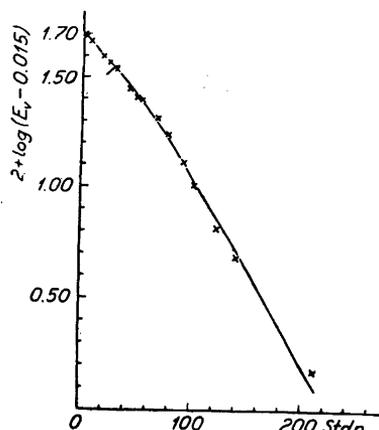


Fig. 2. Versuchsreihe Nr. 64a. (30° C.)
Die Veränderung von $\log(E_V - E_G)$ mit
der Zeit t (in Stunden).

Die Extinktion E_G der Lösung



der sich die E_V -Werte einer Versuchsreihe mit wachsendem Alter des festen Dinitritosalzes immer mehr näherten, wurde mit dem in jeder Versuchsreihe benutzten, zu 60° C über Nacht erhitzten und dann umgefällten Salzpräparate bestimmt. Es wurde auch mehrmals kontrolliert, dass noch eine Umfällung des ursprünglichen Dinitritonitrats eine nur sehr kleine und innerhalb der Messfehler liegende Änderung in E_G bewirkte. Die E_G -Werte der verschiedenen Versuchsreihen stimmten unter sich gut überein.

Des Überblickes halber wurden wie in den beiden früheren Arbeiten^{1,2} für jede Reihe die Werte von $\log(E_V - E_G)$ gegen t graphisch repräsentiert.

Es zeigte sich, dass die resultierenden Kurven von dem in Fig. 2 wiedergegebenen Typ waren. Sie sind gegen die Abszissenachse schwach konkave Linien und unterscheiden sich also mit Rücksicht auf ihre Form wesentlich von den für *trans*- $[(\text{ONO})_2\text{Co py}_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ und für *cis*- $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$ gefundenen Kurven (vgl. Adell¹, S. 17; 2 S. 61, die gegen die Abszissenachse konvex sind und mit wachsendem t ziemlich schnell in Geraden übergehen.

Es entstand nun die Frage, ob die durch die Kurven repräsentierten, empirisch gefundenen Zusammenhänge zwischen E_V und t mit der Annahme einer zweistufigen Isomerisation nach dem Schema



wie bei den früher untersuchten Dinitritverbindungen^{1,2} könnten erklärt werden. Falls die Teilumwandlungen Reaktionen erster Ordnung mit *verschiedenen* Geschwindigkeitskonstanten wären, dann würde sich $E_V - E_G$ durch eine Gleichung der Form

$$E_V - E_G = A \cdot 10^{-K_1 t} + B \cdot 10^{-K_2 \cdot t} \quad (1)$$

schreiben lassen, wo K_1 und K_2 die Geschwindigkeitskonstanten der ersten und zweiten Teilisomerisation sind. A und B sind u.a. von dem Alter des verwendeten Salzpräparates abhängig und deshalb für jede Versuchsreihe individuelle Konstanten. (Vgl. Adell¹, S. 14–16).

Wenn die obige Annahme richtig sei, wäre es zu erwarten, dass die $\log(E_V - E_G)$ -Kurven für grosse t -Werte immer mehr in Geraden übergehen würden. Das kommt auch bei den längeren empirischen Kurven zum Vorschein, tritt aber bei so grossen t -Werten ein, dass der Einfluss der Versuchsfehler auf die entsprechenden Ordinatenwerte allzu gross ist, um eine einigermaßen zuverlässige graphische Bestimmung der kleineren Geschwindigkeitskonstante zu erlauben.

Deshalb wurde die zweite der in dem vorigen Aufsatz¹ diskutierten Methoden zum weiteren Studium des Zusammenhanges zwischen $(E_V - E_G)$ und t verwendet. Die Werte von $(E_V - E_G)$ waren in einem Diagramm graphisch gegen t einzuzeichnen und die bestmögliche ausgleichende Kurve durch die resultierenden Punkte zu ziehen. Die den Abszissenwerten $t_1; t_1 + \tau; t_1 + 2\tau; t_1 + 3\tau \dots t_1 + n\tau$ zugehörigen Ordinatenwerte $a_1, a_2, a_3 \dots a_{n+1}$ wurden abgelesen (t_1 ist ein willkürlicher Anfangszeitpunkt und τ ein beliebiges, konstantes Intervall, das hier bei 20°, 30° und 40° C gleich 20; 5 und 2 Stunden gesetzt wurde). Wenn die erwähnte Annahme stichhaltig sei, würde für drei konsekutive a -Werte a_n, a_{n+1} und a_{n+2} der Zusammenhang

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = (10^{-K_1 \tau} + 10^{-K_2 \tau}) \cdot \frac{a_{n+1}}{a_n} - 10^{-K_1 \tau} \cdot 10^{-K_2 \tau} \quad (2)$$

gelten. (Vgl. Adell¹, S. 17–19). Das bedeutet, dass eine Reihe von empirischen Quotienten $\frac{a_{n+2}}{a_n}$ als Ordinaten gegen die zugehörigen $\frac{a_{n+1}}{a_n}$ -Werte graphisch eingezeichnet, Punkte geben sollen, die auf oder in der Nähe einer Gerade liegen. Das war auch mit ziemlich guter Annäherung der Fall.

Die Gleichung der bestmöglichen durch die empirischen Punkte zu ziehenden Gerade wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Aus

dem Winkelkoeffizient k und der Ordinate im Nullpunkt l dieser Gerade liessen sich für K_1 und K_2 mittels der Gleichungen

$$10^{-K_1\tau} + 10^{-K_2\tau} = k \quad (3)$$

$$10^{-K_1\tau} \cdot 10^{-K_2\tau} = -l \quad (4)$$

zwei Wertepaare $K_1 = \lambda_1$; $K_2 = \lambda_2$ bzw. $K_1 = \lambda_2$; $K_2 = \lambda_1$ berechnen. (Es sei $\lambda_1 > \lambda_2$)

Die Konstanten C und D der Gleichung

$$E_v - E_G = C \cdot 10^{-\lambda_1 t} + D \cdot 10^{-\lambda_2 t} \quad (5)$$

konnten weiter aus zusammengehörigen empirischen $(E_v - E_G)$ - und t -Werten auf folgende Weise bestimmt werden. Nach Überführung von (5) in die Form

$$(E_v - E_G) \cdot 10^{\lambda_1 t} = C + D \cdot 10^{(\lambda_1 - \lambda_2)t} \quad (6)$$

gaben die Werte des linken Gliedes von (6) als Ordinaten mit $10^{(\lambda_1 - \lambda_2)t}$ als Abszissen graphisch Punkte, die im allgemeinen gut um eine neue Gerade gruppiert waren. D liess sich dann gleich dem Winkelkoeffizient dieser Gerade und C gleich ihrer Ordinate im Nullpunkt setzen. C war immer negativ, B positiv.

Man hat nun die empirische Gleichung (5) mit der theoretischen (1) zusammenzustellen und die Frage zu entscheiden, ob K_1 und K_2 mit λ_1 und λ_2 wie A und B mit C und D oder K_1 und K_2 mit λ_2 und λ_1 bzw. A und B mit D und C zu identifizieren sind. Der theoretische Quotient $\frac{A}{B}$, der annäherungsweise aus der Gleichung

$$\frac{A}{B} \simeq 1 - 2 \cdot \frac{K_2}{K_1} \quad (7)$$

berechnet werden kann, gibt die Antwort. (Vgl. Adell², Gleichung (8)). In Tabelle 9 sind die gefundenen Werte von C/D mit den nach (7) ermittelten von A'/B' und B''/A'' zusammengestellt. Durch Indices' und '' wird der erste, bzw. zweite der beiden obigen Identifizierungsfälle angegeben.

Da C/D durchgehend viel besser mit B''/A'' als mit A'/B' übereinstimmt, muss man schliessen, dass K_1 in allen Versuchsreihen kleiner als K_2 ist und dass die erste Teilisomerisation also langsamer als die zweite verläuft. Die Differenzen zwischen den empirischen C/D -Werten und den theoretischen B''/A'' -Werten

Tabelle 9. Empirische Werte von C/D und nach (7) berechnete Werte von A'/B' bzw. B''/A'' .

Versuchsreihe	Temp.	$(C/D)_{\text{gef.}}$	$(A'/B')_{\text{ber.}}$	$(B''/A'')_{\text{ber.}}$
78a	20° C	- 0,051	+ 0,30	- 0,21
81a	20° C	- 0,22	+ 0,25	- 0,23
64a	30° C	- 0,19	+ 0,51	- 0,14
77a	30° C	- 0,22	+ 0,42	- 0,17
82a	30° C	- 0,37	+ 0,24	- 0,23
76a	40° C	- 0,33	- 0,17	- 0,41
79a	40° C	- 0,31	- 0,16	- 0,37
80a	40° C	- 0,44	- 0,26	- 0,46

sind hier viel kleiner als zwischen den entsprechenden Daten für das in der vorigen Arbeit² untersuchte isomere *cis*-Dinitritnitrat. Das hängt sicherlich damit zusammen, dass wegen der vielmal kleineren Geschwindigkeitskonstante der ersten Isomerisationsstufe beim *trans*-Salz die bei der Herleitung der approximativ gültigen Gleichung (7) gemachte Vernachlässigung der Konzentration des Nitronitritnitrats beim Zeitpunkte $t = 0$ hier mehr berechtigt ist als beim *cis*-Salz. (Vgl. Adell²).

Tabelle 10. 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
78a	1	20,0° C	0,00155	0,00442	0,470	- 0,024
81a	2	20,0° C	0,00160	0,00427	0,743	- 0,165
Mittelwerte:			$K_1 = 0,00158 \pm 0,00002$	$K_2 = 0,00435 \pm 0,00005$		
64a	3	30,0° C	0,00769	0,0316	0,622	- 0,118
77a	4	30,0° C	0,00789	0,0270	0,626	- 0,135
82a	5	30,0° C	0,00880	0,0232	0,870	- 0,322
Mittelwerte:			$K_1 = 0,0081 \pm 0,0003$	$K_2 = 0,027 \pm 0,002$		
76a	6	40,0° C	0,0311	0,0533	0,720	- 0,234
79a	7	40,0° C	0,0350	0,0647	0,725	- 0,225
80a	8	40,0° C	0,0365	0,0580	1,015	- 0,450
Mittelwerte:			$K_1 = 0,034 \pm 0,002$	$K_2 = 0,059 \pm 0,003$		

Die aus den obigen Bestimmungsmethoden resultierenden Werte der Konstanten K_1 , K_2 , A und B sind in der Tabelle 10 zusammengestellt, und im Haupte jeder der Tabellen 1—8 ist die zu der fraglichen Versuchsreihe gehörige Formel vom Typ (1) angegeben. Nach dieser Formel sind die in den Kolonnen (3) und (7) der erwähnten Tabellen unter $(E'_v)_{\text{ber.}}$ verzeichneten Werte von E_v ermittelt. Die Übereinstimmung mit den gefundenen E_v -Werten (im Mittel innerhalb 1,5 %) muss als zufriedenstellend betrachtet werden.

Wenn man in einem Diagramm die drei Mittelwerte von $\log K_1$ gegen $1/T$ wiedergibt und durch die sich ergebenden Punkte die bestmögliche Gerade zieht, findet man für diese die Gleichung

$$\log K_1 = 18,119 - \frac{6131}{T} \quad (8)$$

Für $\log K_2$ erhält man in analoger Weise

$$\log K_2 = 15,481 - \frac{5211}{T} \quad (9)$$

Daraus ergibt sich für die erste Isomerisationsstufe die Aktionskonstante $\alpha' = 1,32 \cdot 10^{18} \text{ h}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie $q' = 28,04 \text{ kcal}$; für die zweite die Aktionskonstante $\alpha'' = 3,03 \cdot 10^{15} \text{ h}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie $q'' = 23,83 \text{ kcal}$.

Wenn die $\log(E_v - E_G)$ - t -Kurve die Form einer gegen die t -Achse schwach konkaven Linie hat, wie sie sich für das hier aktuelle *trans*-[(ONO)₂Co en₂]NO₃ ergibt, so ist es nicht ohne weiteres klar, dass die zwei Teilisomerisationen sich mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten vollziehen müssen. Im Gegenteil scheint es ganz notwendig zu prüfen, ob die Annahme gleicher Geschwindigkeitskonstanten den gefundenen Zusammenhang zwischen $(E_v - E_G)$ und t nicht ebenso gut oder besser erklären könne.

Falls man in dem grundlegenden, theoretischen Ausdruck

$$E_v - E_G = ad \left(\alpha_1' - \alpha_2 \cdot \frac{K_1}{K_1 - K_2} + \alpha_3 \cdot \frac{K_2}{K_1 - K_2} \right) \cdot 10^{-K_1 t} + \left(a \cdot \frac{K_1}{K_1 - K_2} + b \right) \cdot d \cdot (\alpha_2 - \alpha_3) \cdot 10^{-K_2 t} \quad (10)$$

(vgl. Adell¹, Gleichung (14)), wo d gleich der Schichtdicke der Versuchslösung, α_1 , α_2 und α_3 gleich den molaren Extinktionskoeffizienten der Dinitrito-, der Nitronitrito- und der Dinitroverbindungen, wie a und b gleich den Konzentrationen der beiden ersteren Formen beim Zeitpunkt $t = 0$ sind, K_1 und K_2 beide den Wert K annehmen lässt, so geht (10) in die folgende Gleichung über:

$$E_v - E_G = d \cdot 10^{-Kt} \cdot \left[a (\alpha_1 - \alpha_3) + b (\alpha_2 - \alpha_3) + \frac{a \cdot (\alpha_2 - \alpha_3) \cdot K}{\log e} \cdot t \right] \quad (11)$$

(Bei Gleichsetzung von K_1 und K_2 , wird (10) im rechten Glied anfangs einen Ausdruck von der Form $\frac{0}{0}$ enthalten, dessen wahrer Wert aber in bekannter Weise bestimmt werden kann.)

Gleichung (11) kann natürlich kürzer als

$$E_v - E_G = [A' + B' \cdot t] \cdot 10^{-Kt} = f \quad (12)$$

geschrieben werden. A' und B' sind dabei für jede Versuchsreihe individuelle Konstanten, da ihre Werte u.a. von den Anfangskonzentrationen a und b abhängen. Wenn dieser Zusammenhang zwischen f und t gültig sei und wenn man die zu den Zeitpunkten $t_1 + n\tau$; $t_1 + (n+1)\tau$ und $t_1 + (n+2)\tau$ gehörigen f -Werte f_n ; f_{n+1} und f_{n+2} schreibe, dann müsste man folgende Relationen haben

$$f_n \cdot 10^{K[t_1 + n\tau]} = A' + B' \cdot [t_1 + n\tau] \quad (13)$$

$$f_{n+1} \cdot 10^{K[t_1 + (n+1)\tau]} = A' + B' \cdot [t_1 + (n+1)\tau] \quad (14)$$

$$f_{n+2} \cdot 10^{K[t_1 + (n+2)\tau]} = A' + B' \cdot [t_1 + (n+2)\tau] \quad (15)$$

(t_1 ist der Anfangszeitpunkt und τ ein konstantes Intervall, beide willkürlich wählbar). Aus der Tatsache, dass das rechte Glied von (14) das arithmetrische Medium derjenigen von (13) und (15) ist, ergibt sich weiter:

$$2 f_{n+1} \cdot 10^{K \cdot [t_1 + (n+1)\tau]} = f_n \cdot 10^{K \cdot [t_1 + n\tau]} + f_{n+2} \cdot 10^{K[t_1 + (n+2)\tau]} \quad (16 a)$$

$$\text{oder } f_n \cdot 10^{-2K\tau} - 2 f_{n+1} \cdot 10^{-K\tau} + f_{n+2} = 0 \quad (16 b)$$

$$\text{bzw. } 10^{-K\tau} = \frac{f_{n+1} \pm \sqrt{f_{n+1}^2 - f_n \cdot f_{n+2}}}{f_n} \quad (16 c)$$

Aus drei mit konstantem Zeitintervall bestimmten Werten von $f = E_v - E_G$ würde man also die Geschwindigkeitskonstante K berechnen können. Weiter lässt sich Gleichung (12) folgenderweise umformen:

$$F = (E_v - E_G) \cdot 10^{Kt} = A' + B' \cdot t \quad (17)$$

d.h. die mit dem so ermittelten K aus zusammengehörigen Werten von $(E_v - E_G)$ und t bestimmten F -Werte müssten, gegen t eingezeichnet, graphisch eine Gerade geben.

Die experimentellen Werte von $f = E_v - E_G$ einer Versuchsreihe wurden deshalb in einem Diagramm gegen t repräsentiert und durch die sich so ergebenden Punkte die bestmögliche ausgleichende Kurve gezogen. Auf dieser Kurve liessen sich mit konstantem Zeitintervall τ die f -Werte vom Nullpunkt an ablesen. (Für die Versuchsreihen 78 a und 81 a wurde τ gleich 20 Stunden; für 64 a gleich 10, für 77 a und 82 a gleich 5 wie für 76 a; 79 a und 80 a gleich 2 Stunden gewählt.) Aus je drei konsekutiven f -Werten: $f_0 f_1 f_2$; $f_1 f_2 f_3$; $f_2 f_3 f_4$ u.s.w. wurde dann mit Hilfe von Gleichung (16 c) und mit Minuszeichen vor dem Wurzelausdruck ein Wert von $10^{-K\tau}$ berechnet. Innerhalb jeder Reihe waren diese Werte ziemlich gut konstant, wenn auch die Messfehler einen bedeutenden Einfluss ausübten. (Der Unterschied zwischen den Extremwerten von $10^{-K\tau}$ konnte 10—15 % betragen.) Der Mittelwert dieser $10^{-K\tau}$ -Werte gab in einigen Fällen (wie in den Versuchsreihen 64 a und 76 a) eine Geschwindigkeitskonstante K , die ihrerseits in (17) eingesetzt, F -Werte berechnen liess, welche in einem t -Diagramm durch um eine Gerade gut gruppierten Punkte repräsentiert waren. In den übrigen Fällen konnte man ohne Schwierigkeit innerhalb der Grenzen von $10^{-K\tau}$ einen Wert dieser Grösse finden, dem eine Konstante K entsprach, die aus (17) einen linearen Zusammenhang zwischen F und t gab. Dieser $10^{-K\tau}$ -Wert war immer nur wenig vom Mittelwert entfernt. Aus dem F - t -Diagramm liessen sich schliesslich die Konstanten A' und B' der fraglichen Reihe bestimmen. Beide hatten durchgehend positive Werte.

Wenn man bei Durchführung der obigen Rechnungen in (16c) das Pluszeichen vor dem Wurzelausdruck benutzt, so geben die Gruppen von je drei konsekutiven f -Werten unwahrscheinlich kleine K -Werte, die z. B. bei 20° C etwa 8-mal kleiner als die mit Minuszeichen resultierenden sind und die, wenn man sie zur Ermittlung von A' und B' in (17) einsetzt, negative B' -Werte erfordern würden. Wie ein Vergleich von (17) mit dem theoretischen Ausdruck (11) zeigt, wäre dies nur möglich, wenn α_2 kleiner als α_3 sei. Für eine neu bereitete Lösung ist E_v aber vielmals grösser als E_G . α_1 muss also auch erheblich grösser als α_3 sein. Es scheint somit sehr unwahrscheinlich, dass α_2 , der molare Extinktionskoeffizient der Nitronitritoform nicht zwischen denjenigen der Dinitrito- und Dinitroformen liege, sondern noch kleiner als α_3 sei. Deshalb wurde in (16c) das Pluszeichen verworfen.

Die nach dem obigen Verfahren bestimmten Werte der Konstanten K , A' und B' sind in der Tabelle 11 gesammelt, und die zu den Versuchsreihen gehörigen Formeln vom Typ (12) finden sich unter b) im Haupte der Tabellen 1 bis 8. Aus diesen Formeln sind die als $(E'_v)_{\text{ber.}}$ bezeichneten Werte von E_v berechnet. Sie stimmen mit den gefundenen E_v -Werten nicht unbedeutend besser als die unter der Annahme verschiedener Geschwindigkeitskonstanten erhaltenen $(E'_v)_{\text{ber.}}$ -Werte überein. (Mittlere Abweichung bzw. 1,0 und 1,5 %).

Tabelle 11. Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten K (in h^{-1} , auf dekadische Logarithmen bezogen und unter der Annahme $K_1 = K_2 = K$ berechnet).

Versuchsreihe Nr	Tabelle Nr	Temp.	K	A'	B'
78a	1	20,0° C	0,00250	0,441	0,00136
81a	2	20,0° C	0,00230	0,570	0,00200
Mittelwert: $K =$			0,0024	\pm	0,0001
64a	3	30,0° C	0,0105	0,500	0,00754
77a	4	30,0° C	0,0118	0,499	0,00919
82a	5	30,0° C	0,0120	0,550	0,0128
Mittelwert: $K =$			0,0114	\pm	0,0005
76a	6	40,0° C	0,040	0,486	0,0247
79a	7	40,0° C	0,050	0,492	0,0412
80a	8	40,0° C	0,045	0,555	0,0351
Mittelwert: $K =$			0,045	\pm	0,003

Der Zusammenhang zwischen den mittleren K -Werten und der absoluten Versuchstemperatur T lässt sich innerhalb der Grenzen der Messfehler durch die Formel

$$\log K = 17,324 - \frac{5845}{T} \quad (18)$$

darstellen, was einer Aktionskonstante $2,11 \cdot 10^{17} h^{-1}$ und einer Aktivierungsenergie 26,73 kcal entspricht.

Zum Schluss sind in Tabelle 12 die kinetischen Daten aller vom Verfasser untersuchten festen komplexen Mono- und Dinitritokobalt(III)-nitrate zusammengestellt.

Die Isomerisation vom Kation *trans*- $[(ONO)_2Co en_2]^+$ lässt sich räumlich durch die Formeln

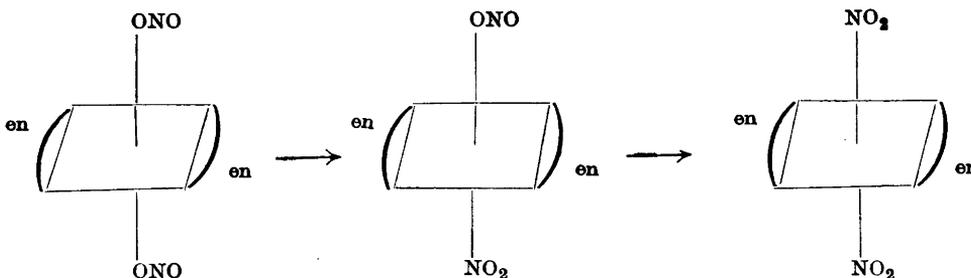


Tabelle 12. Die kinetischen Daten der vom Verfasser untersuchten komplexen, festen Mono- und Dinitritokobalt(III)-nitrate. (Die Geschwindigkeitskonstanten auf dekadische Logarithmen bezogen; die Zeit dabei in Stunden ausgedrückt.)

Komplexsalz	20° C		30° C		40° C	
	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2
$[\text{ONO} \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$	0,016	—	0,051	—	0,192	—
<i>trans</i> - $[(\text{ONO})_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{py}_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	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
<i>trans</i> - $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$	0,00158	0,00435	0,0081	0,027	0,034	0,059
<i>trans</i> - $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$	0,0024	0,0024	0,0114	0,0114	0,045	0,045

Komplexsalz	$K_1 : K_2$			q'	q''	α'	α''
	20° C	30° C	40° C	kcal	kcal	sec ⁻¹	sec ⁻¹
$[\text{ONO} \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$	—	—	—	21,89	—	$9,5 \cdot 10^{10}$	—
<i>trans</i> - $[(\text{ONO})_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{py}_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	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	$1,3 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^{12}$
<i>trans</i> - $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$	0,36	0,33	0,58	28,04	23,83	$3,7 \cdot 10^{14}$	$8,4 \cdot 10^{11}$
<i>trans</i> - $[(\text{ONO})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$	1	1	1	26,73	26,73	$5,9 \cdot 10^{13}$	$5,9 \cdot 10^{13}$

veranschaulichen. Unter der Voraussetzung, dass die beiden Nitritgruppen ganz gleichartig sind und dass ihre Umwandlung in derselben Weise vorgeht, ist es rein statistisch zu erwarten, dass K_1 gleich $2 K_2$ sei.

Wie in der nächst vorhergehenden Arbeit² könnte man ansatzweise die Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 in folgender Form schreiben:

$$K_1 = 2 k \cdot (f_{\text{ONO}})_a \cdot (f_{\text{en}})_{kk}^2 \quad (19)$$

$$K_2 = k \cdot (f_{\text{NO}_2})_a \cdot (f_{\text{en}})_{kk}^2 \quad (20)$$

wo k ein Proportionalitätsfaktor ist wie $(f_{\text{ONO}})_a$, $(f_{\text{NO}_2})_a$ und $(f_{\text{en}})_{kk}$ Koeffizienten sind, durch die der Einfluss einer Nitrito- bzw. einer Nitrogruppe in Axialstellung und einer Äthylendiamingruppe in Kanten-Kantenstellung im Verhältnis zu der sich umlagernden Nitritogruppe ausgedrückt wird. Es scheint billig anzunehmen, dass $(f_{\text{en}})_{kk}$ denselben Wert in beiden Isomerisationsstufen habe. Dann ergibt sich

$$\frac{K_1}{2 K_2} = \frac{(f_{\text{ONO}})_a}{(f_{\text{NO}_2})_a} \quad (21)$$

Wenn man von der Annahme verschiedener K_1 - und K_2 -Werte ausgeht, wird $K_1/2 K_2 \simeq 0,2$. Für K_1 gleich K_2 wird $K_1/2 K_2$ ja 0,5. Welche dieser beiden Voraussetzungen die richtigere ist, lässt sich zur Zeit kaum entscheiden. Zwar gibt die letztere eine Formel, die die gefundenen ($E_V - E_G$)-Werte entschieden besser wiedergibt als die aus der ersteren hervorgehende. Andererseits scheint aber kein hinreichender theoretischer Grund zu der Annahme vorzuliegen, K_1 sei exakt gleich K_2 . Um das Problem zu lösen, muss man die Versuchstechnik noch weiter treiben und dadurch den Einfluss der Messfehler auf die berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten beschränken. Jedenfalls kann man es als festgestellt betrachten, dass für das *trans*- $[(\text{ONO})_2 \text{Co en}_2]^+$ -Ion $K_1/2 K_2 \leq 0,5$, während dieselbe Grösse für das entsprechende *cis*-Ion rund 2,9 und für das *trans*- $[(\text{ONO})_2 \text{Co py}_2 (\text{NH}_3)_2]^+$ -Ion ungefähr gleich 18,5 ist.

Für die beiden *trans*-Verbindungen zeigt $K_1/2 K_2$ also auffallend grosse Abweichungen von dem statistischen Wert 1. Der verschiedenartige Einfluss einer Nitrito- und einer Nitrogruppe in Axialstellung zur der sich verwandelnden Nitritogruppe macht sich somit bei ihnen besonders stark geltend. Die Abweichungen sind ja aber entgegengesetzt gerichtet. Die grossen $K_1/2 K_2$ -Werte bei dem *trans*- $[(\text{ONO})_2 \text{Co py}_2 (\text{NH}_3)_2]^+$ -Ion werden weiter von sehr kleinen K_2 -Werten bedingt, während die kleinen $K_1/2 K_2$ -Werte bei dem *trans*- $[(\text{ONO})_2 \text{Co en}_2]^+$ -Ion von unerwartet niedrigen K_1 -Werten verursacht sind. Der Unterschied der beiden Fälle kommt auch dadurch zum Vorschein, dass die kleinen K_2 -Werte des ersten *trans*-Ions ihren Grund in einer kleinen Aktionskonstante haben, die kleinen K_1 -Werte des zweiten hauptsächlich von einer auffallend grossen Aktivierungsenergie abhängen.

Es liegt nahe, die auffallende Sonderstellung der *trans*-Ionen oben anderen Eigenschaften komplexer Verbindungen zur Seite zu stellen, die man durch die Annahme zu erklären versucht hat, Liganden in *trans*-Position stehen in besonderer Beziehung zu einander. Cox und Preston¹² haben z. B. mit Hilfe von Röntgenstrahlen die Symmetrieeigenschaften der komplexen Ionen oder Moleküle fester Platin- und Palladiumverbindungen untersucht und aus ihren Resultaten geschlossen, dass die Valenzen der Metallatome nicht alle kristallographisch äquivalent sind sondern in *trans*-Paare unter sich äquivalenter Valenzen zu zerlegen sind. (Vgl. auch Drew, Pinkard, Wardlaw und Cox¹³). Das Problem einer speziellen *trans*-Wirkung ist weiter von mehreren japanischen Forschern erörtert worden. H. Sueda¹⁴ fand beim Studium der zweiten im Wellenlängengebiet 320–350 $m\mu$ liegenden Absorptionsbande der Lösung einiger komplexen Nitroamminkobalt(III)-verbindungen u. a., dass *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ sein Absorptionsmaximum bei fast derselben Wellenlänge ($\lambda \simeq 325 m\mu$) wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ habe und dass der molare Extinktionskoeffizient der Dinitroverbindung rund doppelt so gross wie derjenige der Mononitroverbindung sei. Für *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ war das Maximum aber erheblich nach grösseren Wellenlängen verschoben ($\lambda_{\text{Max.}} = 347 m\mu$) und noch höher als beim *cis*-Chlorid. Das brachte ihn auf den Gedanken, die gegenseitige Wirkung *cis*-

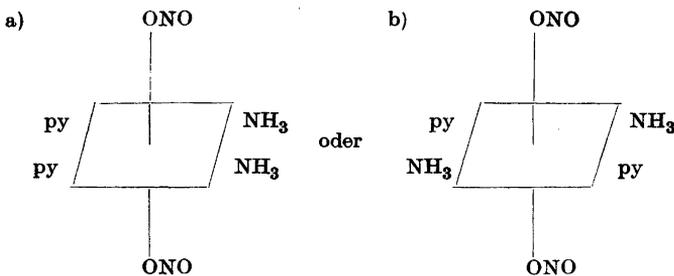
koordinierter Gruppen sei sehr gering und könnte vernachlässigt worden. Bei *trans*-gestellten Liganden müsste sie aber bedeutend sein. Sueda konnte sogar mit ziemlich guter Annäherung die Extinktionskoeffizienten mehrerer komplexen Aquochloroammin-kobalt(III)- und -chrom(III)-ionen additiv aus konstanten Extinktionswerten berechnen, die er den drei *trans*-gestellten Ligandpaaren jedes Ions zuschrieb.

In den zwanziger und dreissiger Jahren hatten russische Forscher, vor allem Tscherniaeff und Grünberg beim Studium komplexer Verbindungen von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium empirisch gefunden, dass die Reaktionsfähigkeit, in erster Linie die Ersatzleichtigkeit, eines Ligands von der Natur seines *trans*-Ligands in höchstem Grade abhängig sei und dass ein Ligand, der in *trans*-Stellung zu einem Anion stehe, mehr labil erscheine als einer, dessen *trans*-Partner ein Neutralkmolekül sei. Es wurde weiter von Grünberg¹⁸ und anderen gezeigt, dass die Intensität der von einem Anion herrührenden *trans*-Wirkung mit seiner Polarisierbarkeit stetig zunimmt. Grünberg¹⁹ meinte nun, diese *trans*-Wirkung sei in erster Hand von der Polarisierbarkeit des Zentralions wie von derjenigen der Liganden abhängig, und hat einige Berechnungen zur Schätzung deren Grössenordnung ausgeführt. Von seinem Standpunkte aus konnte er auch die Dissoziationsverhältnisse der beiden Säuren *cis*- und *trans*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ qualitativ erklären. (Vgl. K. A. Jensen²⁰.)

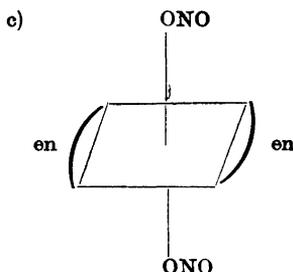
Diese *trans*-Wirkung wird schliesslich von Basolo¹⁷ durch die Absorptionsspektren in Methanol-Wasser-Lösung der *cis-trans*-Paare von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$, $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2] \text{NO}_3$ und $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ illustriert. Man findet, dass die zweite Absorptionsbande, deren Lage, wie Tsuchida¹¹ gezeigt hat, als ein qualitatives Mass der Stabilität des Komplexions betrachtet werden kann, für die *trans*- immer bei grösserer Wellenlänge als für die *cis*-Verbindung liegt. Die erste soll also die labilere sein.

Man muss somit die *trans*-Wirkung als experimentell gut belegt, wenn auch nicht theoretisch hinreichend klargemacht betrachten. Mit ihr lässt sich das Ergebnis dieser Arbeit gut vereinen, dass sich die Verschiedenheit einer Nitrito- und einer Nitrogruppe mit Rücksicht auf ihre geschwindigkeitsbeeinflussende Wirkung viel kräftiger geltend macht, wenn sie *trans*- als wenn sie *cis*-gestellt zur labilen Nitritogruppe sind. Warum $(f_{\text{ONO}})_a / (f_{\text{NO}_2})_a = K_1 / 2 K_2$ für das erste *trans*-Ion, $[\text{Co}(\text{ONO})_2\text{py}_2(\text{NH}_3)_2]^+$, viel grösser, für das zweite, $[\text{Co}(\text{ONO})_2 \text{en}_2]^+$ erheblich kleiner als eins wird, ist bedeutend schwerer zu verstehen.

In diesem Zusammenhange sei an den räumlichen Bau der beiden Ionenarten erinnert. Es ist noch eine offene Frage, ob das erste Ion die Konfiguration



hat. Für das zweite Ion muss man die Formel



als sichergestellt betrachten. Der sehr grosse Unterschied der Ionen mit Rücksicht auf den Quotienten $(f_{\text{ONO}})_a / (f_{\text{NO}_2})_a$ macht aber die Formel a) plausibler als b), denn mit der ersteren Konfiguration würde das Ion nur zwei Symmetrieebenen haben und wäre dem zweiten Ion, das drei Symmetrieebenen besitzt, unähnlicher sein, als wenn die Formel b) gültig sei, wo drei Symmetrieebenen ebenso vorhanden sind. Es ist jedenfalls nicht undenkbar, dass die einseitige Beeinflussung zweier Pyridin- bzw. zweier Ammoniakmoleküle auf das Zentrion eine Hauptbedingung des erwähnten Unterschiedes sein kann.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Bei 20° C und für $385 \leq \lambda \leq 580 \text{ m}\mu$ wird die Extinktionskurve wässriger Lösungen von $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ O}_2\text{N} \\ (6) \text{ O}_2\text{N} \end{array} \text{ Co en}_2 \right] \text{ NO}_3$ mit einem Beckman Quartz-Spektrophotometer bestimmt. Sie zeigt ein Absorptionsminimum bei $\lambda = 395 \text{ m}\mu$ und ein Maximum bei $\lambda = 430 \text{ m}\mu$.

2. Lösungen von dem neu hergestellten, entsprechenden Dinitritonitrat gibt eine Extinktionskurve, die bei $\lambda = 480 \text{ m}\mu$ ein flaches Minimum und bei $\lambda = 515 \text{ m}\mu$ ein ebenso flaches Maximum hat. Die Kurve kann wegen der Isomerisation des Salzes in festem Zustande und vor allem in der Lösung nur als eine annähernde Extinktionskurve der Dinitritoverbindung betrachtet werden. Der Übergang vom Dinitrosalz zum Dinitritosalz bewirkt somit wie bei den analogen *cis*-Verbindungen² eine erhebliche Verschiebung des Maximums und Minimums gegen grössere Wellenlängen. Das Maximum ist weiter für das Dinitritonitrat bedeutend niedriger als für das Dinitronitrat.

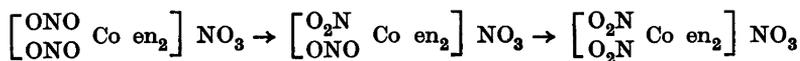
3. Es wird der Isomerisation von festem $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ ONO} \\ (6) \text{ ONO} \end{array} \text{ Co en}_2 \right] \text{ NO}_3$ bei 20,0°;

30,0° und 40,0° C in derselben Weise wie in zwei vorhergehenden Untersuchungen^{1, 2} gefolgt. Die Wellenlänge des benutzten Lichtes ist 510 m μ , und die Probelösungen haben immer die Zusammensetzung



Deren Schichtdicke ist 3,00 cm.

4. Es wird gefunden, dass die Variation der Extinktion E_V der erwähnten Versuchslösung, zum Auflösungszeitpunkte der festen Probe extrapoliert, mit dem Alter t des über P_2O_5 verwarteten festen Salzes durch die Annahme einer zweistufigen, als zwei konsekutive Reaktionen erster Ordnung verlaufenden Isomerisation:



gut erklärt werden kann.

5. Mit wachsendem t (von dem Auflösungs Augenblicke der ersten Probe gerechnet) nähert sich E_V immer einem Grenzwert E_G , der gleich der Extinktion einer Versuchslösung mit reinem Dinitronitrat als Komplexsalz ist.

6. Es zeigt sich, dass $E_V - E_G$ sowohl in der Form

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

wie

$$\text{b) } E_V - E_G = (C' + D' t) \cdot 10^{-\lambda t}$$

geschrieben werden kann. ($\lambda_1 > \lambda_2$).

7. Die Konstanten C , D , λ_1 und λ_2 lassen sich nach einer früher angegebenen Methode aus den Versuchsdaten bestimmen. (Vgl. Adell¹, S. 17-19). Zur Ermittlung von C' , D' und λ aus dem empirischen Material wird ein neues Verfahren ausgearbeitet. Die Formeln vom Typ b) können die gefundenen E_V -Werte besser wiedergeben als die vom Typ a) (Mittlere Abweichung 1,0 bzw. 1,5 %).

8. Die a)-Formeln können durch die Annahme zweier Teilisomerisationen mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 erklärt werden. Eine nähere Erörterung zeigt, dass K_1 gleich λ_2 und K_2 gleich λ_1 sein muss. Die erste Teilisomerisation soll also nach diesen Formeln langsamer als die zweite verlaufen.

9. Die b)-Formeln fordern gleiche Geschwindigkeitskonstanten K der beiden Teilisomerisationen. K wird gleich λ .

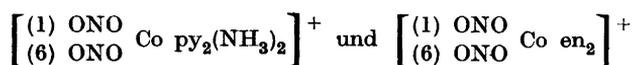
10. Die gefundenen mittleren Werte von K_1 sind bei 20°, 30° und 40° C 0,00158; 0,0081 und 0,034. Für K_2 resultiert entsprechend bei denselben

Temperaturen 0,00435; 0,027 und 0,059. (Dekadische Logarithmen; Zeit in Stunden gerechnet.) Die zugehörigen Werte der Aktionskonstante und Aktivierungsenergie sind $\alpha' = 3,7 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ und $q' = 28,04 \text{ kcal}$, wie $\alpha'' = 8,4 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ und $q'' = 23,83 \text{ kcal}$.

11. Wenn man gleiche Geschwindigkeitskonstanten K der Teilisomerisationen voraussetzt, erhält man für K bei 20°, 30° und 40° C im Mittel die Werte 0,0024; 0,0114 und 0,045. Daraus ergibt sich $\alpha = 5,9 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ und $q = 26,73 \text{ kcal}$.

12. Die b)-Formeln geben zwar die empirischen E_v -Werte besser wieder als die a)-Formeln. Es scheint aber noch kein hinreichender, theoretischer Grund vorzuliegen, K_1 exakt gleich K_2 zu setzen.

13. Ein Vergleich mit den Resultaten der beiden vorigen Arbeiten^{1,2} über die Isomerisationsgeschwindigkeit fester Dinitritokobalt(III)-nitrate zeigt, dass für die *trans*-Ionen



der Quotient $\frac{K_1}{2 K_2}$ etwa 18,5 und 0,2 (bzw. 0,5) wird und also von dem theoretischen Wert 1 in hohem Grade abweicht. Für das *cis*-Ion $\left[\begin{array}{c} (1) \text{ ONO} \\ (2) \text{ ONO} \end{array} \text{ Co en}_2 \right]^+$ hat $K_1/2 K_2$ den mittleren Wert 2,9.

14. Die Sonderstellung der *trans*-Verbindungen wird aus dem Gesichtspunkte einer starken gegenseitigen Beeinflussung *trans*gestellter Liganden durch die chemischen Bindungen hindurch erörtert.

Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd hat mir Geldmittel zu der hier vorliegenden Untersuchung bewilligt. Dafür spreche ich meinen herzlichsten Dank aus. Ebenso bin ich dem Institutionschef, Professor Dr S. Bodfors für sein die Arbeit förderndes Interesse grossen Dank schuldig. Mit meinem Freunde, Lektor Torsten Nilson habe ich wertvolle Diskussionen der theoretischen Probleme dieser Arbeit gehabt. Ich bin ihm dafür dankbar. Meinen Assistenten Boo Frejруд, Irene Petersson und Brita Linderot verdanke ich schliesslich eine sehr gute Mitarbeit.

LITERATUR

1. Adell, B. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 1.
2. Adell, B. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 54.
3. Werner, A., und Jantsch, G. *Ber.* **40** (1907) 4430.
4. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 268.
5. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 282.
6. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 285.

7. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 783.
8. Werner, A. *Ber.* **40** (1907) 784.
9. Adell, B., und Thölin, G. *Acta Chem. Scand.* **1** (1947) 624.
10. Kuroya, H., und Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Japan* **15** (1940) 427.
11. Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Japan* **13** (1938) 388.
12. Cox, E. G., und Preston, G. H. *J. Chem. Soc.* (1933) 1089.
13. Drew, H. D. K., Pinkard, F. W., Wardlaw, W., und Cox, E. C. *J. Chem. Soc.* (1932) 1004.
14. Sueda, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* **12** (1937) 188.
15. Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Japan* **11** (1936) 721.
16. Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Japan* **13** (1938) 436–41.
17. Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4393.
18. Grünberg, A., Schulmann, V., und Chorunzenkow, S. *Ann. inst. platine* **12** (1935) 119.
19. Grünberg, A. *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **3** (1935) 573.
20. Jensen, K. A. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **242** (1939) 87.

Eingegangen am 6. März 1951.