

Mutarotations-Versuche mit geschmolzener, amorpher Fructose. (Von E. Berner ausgeführt.)

Reine, dreimal umkrystallisierte Fructose wurde bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum geschmolzen. Ein blasenfreies Stück der so erhaltenen glasigen Masse wurde zwischen zwei Deckgläser, die durch einen Metallring in einem Abstand von 1.53 mm gehalten wurden, gelegt und in einem Trockenschrank bei 100° wieder geschmolzen, sodaß die Fructose-Masse den Zwischenraum zwischen den Deckgläsern ausfüllte. Sodann wurde zwischen zwei kalten Metallblöcken rasch abgekühlt. Die so erhaltene Fructose-Schicht wurde dann im Polarimeter bei 20° untersucht.

Nach Tagen	0	8	15	21	29	42	∞
gef.	÷ 1.60°	÷ 2.04°	÷ 2.19°	÷ 2.25°	÷ 2.27°	÷ 2.26°	
ber.	÷ 1.57°	÷ 2.05°	÷ 2.19°	÷ 2.23°	÷ 2.26°	÷ 2.27°	÷ 2.28°

k (für Tage als Zeiteinheit) = 0.06, Halbwertszeit 5.0 Tage.

$$\text{Anfangsdrehung (t = 0) } [\alpha]_D = \frac{\div 1.60 \times 100}{1.56 \times 1.53} = \div 67^\circ.$$

$$\text{Enddrehung (t = } \infty) [\alpha]_D = \div 96^\circ.$$

Ein anderer Versuch mit 0.72 mm dicker Fructose-Schicht gab:

Nach Tagen	0	8	15	21	29	42	∞
gef.	÷ 0.72°	÷ 1.03°	÷ 1.12°	÷ 1.20°	÷ 1.25°	÷ 1.23°	
ber.	÷ 0.61°	÷ 1.02°	÷ 1.16°	÷ 1.20°	÷ 1.22°	÷ 1.23°	÷ 1.24°

k = 0.06, Halbwertszeit = 5.0 Tage, Anfangsdrehung ÷ 64°, Enddrehung ÷ 110°.

Für die wertvolle Hilfe, die Hr. Dozent E. Berner uns bei der Ausführung der oben erwähnten Versuche geleistet hat, sagen wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

144. Robert Schwarz und Hans Weiß: Über die Photochemie der Komplexverbindungen (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am, 5. März 1925.)

Systematische Untersuchungen über die Photochemie der komplexen anorganischen Verbindungen sind bisher noch niemals durchgeführt worden. Lediglich an einigen wenigen Vertretern dieser so umfangreichen und mannigfaltigen Klasse wurden Versuche über ihr Verhalten im Lichte angestellt, so von Vranek¹⁾ und F. M. Jaeger und Berger²⁾ am Kaliumkobaltioxalat, von Haber³⁾ und Baudisch⁴⁾ am Ferrocyanalkalium und von Krafft und Bürger⁵⁾ am Nitroso-pentammin-kobaltionitrat.

Die vorliegende Untersuchung bezweckt, eine vollständige Reihe zusammengehörender Kobaltiate betreffs ihrer photochemischen Zersetzung zu verfolgen und damit den Einfluß der Substituenten nach Zahl und sterischer Anordnung auf diesen Prozeß kennen zu lernen. Aus später zu besprechenden Gründen wurde die Reihe der Nitrito-ammine gewählt, und so gelangten zur Untersuchung: Hexammin-kobaltichlorid, Nitropentammin-kobaltichlorid, Dinitro-tetrammine (*cis* und *trans*), Trinitro-triammine (2 Formen), Tetranitro-diammin (*cis*), Hexanitrokobaltiat.

¹⁾ Z. El. Ch. 23, 336 [1917].

²⁾ R. 40, 153 [1921].

³⁾ Ch. Z. 29, 652 [1905].

⁴⁾ B. 55, 2698 [1922].

⁵⁾ P. Ch. S. 27, 160 [1911].

Quantitative Vorversuche auf jodometrischer Grundlage zeigten, daß alle diese Salze (mit Ausnahme des Natrium-hexanitrito-kobaltiats) in wäßriger Lösung eine hydrolytische Spaltung erleiden, welche im Dunkeln mit nicht meßbarer Geschwindigkeit verläuft, durch Licht jedoch lebhaft katalysiert wird⁶⁾. Das Kobalt scheidet sich hierbei — in verdünnten Lösungen in Sol-Form — als braunschwarzes Kobalt(3)-hydroxyd ab und die Lösung enthält die zuvor komplex gebundenen Nitrito-Reste als freie NO_2 -Ionen. Diese lassen sich nach der Methode von Cl. Winkler⁷⁾ unter Luftabschluß in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre jodometrisch bestimmen. Eine größere Zahl von Versuchen zeigte jedoch, daß die Genauigkeit bei den hier in Frage kommenden Nitrit-Mengen nicht genügt, um die Messungen genau reproduzierbar zu gestalten und so die Kinetik des photochemischen Prozesses festzulegen. Es mußte eine Meßmethode gesucht werden, welche es ermöglichte, noch in $m/1000$ -Lösungen den Gehalt an zersetztem Salz auf $\pm 0.2\%$ zu bestimmen. Diesen Ansprüchen genügte lediglich die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Apparatur.

Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilber-Lampe (Heraeus), die mit 55 V./2.2 A. brannte. Sie stand in einem Gehäuse mit Spalt, durch den ein Lichtbündel der Belichtungsapparatur zugeführt wurde. Gegen diese war die Lage der Lampe durch Schienen und Anschlag fixiert. Die Apparatur bestand aus einem Thermostaten mit seitlichem Anbau, der auf jeder Vertikalwand ein Uviolglasfenster für den Durchgang der Strahlen besaß. In diesem Raum, dessen Temperatur durch das stark gerührte Thermostatenwasser auf $25 \pm 0.05^\circ$ gehalten wurde, stand das Belichtungsgefäß. Als solches diente ursprünglich eine Cuvette aus Uviolglas⁸⁾ mit eingekitteten Platin-Elektroden. Später mußte diese durch ein Gefäß aus Quarzglas ersetzt werden, da sich herausstellte, daß das Uviolglas der fortgesetzten Behandlung mit Schwefelsäure (zur Lösung des Kobalthydroxyds) nicht gewachsen war, sondern dabei trüb wurde. Zur Messung der Leitfähigkeit diente eine Tauch-Elektrode mit platinieren Platin-Elektroden, die nur während der Messung in die Lösung gesenkt wurde. Die Kapazität des Gefäßes, bestimmt mittels Gipswassers, betrug 0.314. Gemessen wurde mit Walzenbrücke und Telephon als Nullinstrument. Der Abstand der Lampe von der Mitte des Belichtungsgefäßes betrug 17.2 cm. Für die Untersuchungen im Licht bestimmter Wellenlänge befand sich vor dem der Lampe zugewandten Fenster des Belichtungsraums eine Vorrichtung zur Aufnahme eines Lichtfilters (Uviolglasuvette mit Farbstofflösung).

Wir begannen unsere Messungen am einfachsten System, der Lösung des Trinitro-triammin-kobalts. Sie mögen der leichten Übersicht wegen auch hier zuerst wiedergegeben werden.

1. Trinitro-triammin-kobalt.

Die Verbindung existiert bekanntlich in zwei stereoisomeren Formen⁹⁾. Die eine, von Gibbs dargestellte, krystallisiert in rhombischen Tafeln, die andere,

⁶⁾ Mit Hilfe dieser Reaktion läßt sich folgender einfacher Vorlesungsversuch über die chemische Wirkung des Lichtes ausführen: Eine wäßrige Lösung des leicht zugänglichen Trinitro-triammin-kobalts oder Croceochlorids wird mit Jodkalium und Stärke versetzt. Die zunächst klare Lösung wird bei Belichtung mit einer Quecksilber- oder Kohlebogenlampe sofort intensiv gebläut.

⁷⁾ Ch. Z. 23, 455 [1899].

⁸⁾ Dem Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., das uns das Uviolglas kostenlos zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

⁹⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 8, 174 [1895].

das Erdmannsche Triammin-nitrit, in langen Nadeln; dieses enthält die drei NO_2 -Gruppen in einer Ebene, jenes die dritte Gruppe in einer von der ersten verschiedenen Ebene. Die Darstellung der Verbindungen geschah nach der Vorschrift von Jörgensen¹⁰⁾, ihre Analyse durch elektrolytische Bestimmung des Kobalts.

a) Rhombisches Salz 0.6290 g Sbst.: 0.1496 g Co = 23.79% (ber. 23.79%).

b) Erdmannsches Salz. 0.5374 g Sbst.: 0.1288 g Co = 23.90% (ber. 23.79%).

Nach den Untersuchungen von Werner und Miolati¹¹⁾ ist die Verbindung ein Nichtleiter. Da nun bei der photochemischen Zersetzung nach



ein guter Leiter, das Ammoniumnitrit, entsteht, kann also aus der Zunahme der Leitfähigkeit der Grad der Zersetzung bestimmt werden. Notwendig ist lediglich die Kenntnis der Leitfähigkeit einer reinen Ammoniumnitrit-Lösung. Da diese bisher noch unbekannt war, mußte sie zunächst durch Versuch ermittelt werden.

Das Ammoniumnitrit wurde nach Sørensen¹²⁾ dargestellt. Die Analyse nach zweitägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ergab: 0.2076 g zu 100 ccm gelöst. Von dieser Lösung wurden für 10 ccm KMnO (0.0940-n.) verbraucht: 14.55 ccm = 99.9%.

Die spezifische Leitfähigkeit der Nitrit-Lösungen mit wachsender Verdünnung ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Für die praktische Verwertung im vorliegenden Falle wurde eine graphische Darstellung angelegt.

Bei der Belichtung einer $m/1000$ -Lösung des Trinitro-triamminkobalts (Gibbs) ergaben sich die in Tabelle 2 angeführten (mehrfach kontrollierten) Werte. Da ein Milligramm Ammoniumnitrit 1.291 mg $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ entspricht, läßt sich der Grad der Zersetzung leicht errechnen. Der Wert k der vorletzten Spalte ist aus der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion ermittelt; die Zahlen zeigen, daß die Reaktion entsprechend den Forderungen der Theorie in der Tat monomolekular verläuft. Der Durchschnittswert der Konstanten aus drei Versuchen ergab 986.

Da die Messungen am isomeren (Erdmannschen) Salz fast die gleichen Zahlen gaben, verzichten wir der Rausersparnis wegen auf ihre Wiedergabe. Der Mittelwert der Konstanten aus drei Versuchen ergab 994, woraus folgt, daß die beiden isomeren Formen des Trinitro-triamminkobalts sich in Bezug auf ihr photochemisches Verhalten nicht unterscheiden. Da der sterische Bau dieser beiden Isomeren nur eine sehr geringfügige Verschiedenheit aufweist, ist dies Ergebnis vorauszusehen.

Tabelle 1.

Leitfähigkeit des $\text{NH}_4.\text{NO}_2$ bei 25°.

g $\text{NH}_4.\text{NO}_2$ in 100 g H_2O	$\kappa = \frac{C}{W}$
0.2203	0.005950
0.11015	0.002630
0.05508	0.001255
0.02754	0.000620
0.01377	0.000317
0.00688	0.000165
0.00344	0.000087
0.00172	0.000047
0.04406	0.000904
0.02203	0.000462
0.01101	0.000238
0.00550	0.000128
0.00275	0.000068

¹⁰⁾ Z. a. Ch. 17, 475 [1901]. ¹¹⁾ Ph. Ch. 12, 48 [1893], 21, 227 [1896].

¹²⁾ Z. a. Ch. 12, 34.

Tabelle 2.

Belichtung einer $\frac{1}{1000}$ -molaren Lösung von $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{NH}_3)_2]$ (Gibbssches Salz).

Min.	$x = \frac{C}{W}$	% Salz zersetzt	K. 10^6
0	0.0000081	0.0	—
35	0.0001350	31.3	1060
60	0.0001830	43.5	958
90	0.0002425	58.4	980
125	0.0002955	71.8	1015
150	0.0003200	77.9	1010
180	0.0003505	85.6	1090

Um den Einfluß der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurden einige Messungen an $m/2000$ -Lösungen des Erdmannschen Salzes ausgeführt (Tabelle 3). Der Wert der prozentualen Zersetzung liegt hier beispielsweise nach einstündiger Bestrahlung bei 82, beträgt also genau das Doppelte des entsprechenden Wertes für $m/1000$ -Lösung. Konzentration und photochemische Zersetzung sind einander umgekehrt proportional. Einfluß der Wellenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit:

Messungen des Absorptionsspektrums der Nitrito-komplexsalz-Lösungen ergaben ein Absorptionsband von $450 \mu\mu$ an abwärts. Da ein Quarzspektrograph nicht zur Verfügung stand, konnten die Messungen in den Bereich des Ultravioletten nicht ausgedehnt werden. Immerhin war in Analogie mit den meisten anderen photochemischen Prozessen zu erwarten, daß das Maximum der Strahlenwirkung in diesem Wellenbereich liegen würde, was die nachstehenden Versuche bestätigten.

Tabelle 3.

Belichtung einer $\frac{1}{2000}$ -m. Lösung von $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{NH}_3)_2]$ (Erdmannsches Salz).

Min.	$x = \frac{C}{W}$	% Salz zersetzt	K. 10^6
0	0.0000078	0.0	—
15	0.0000784	33.5	2730
30	0.0001175	53.3	2550
45	0.0001448	67.7	2510
60	0.0001744	82.3	2900
105	0.0002135	100.2	—

Für die Versuche mit monochromatischem Licht wurden die von Winther¹³⁾ beschriebenen Filterlösungen verwendet, und zwar 1. Ultraviolettfiter $313 \mu\mu$ (Kaliumbichromat + *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin); 2. Ultraviolettfiter $366 \mu\mu$ (Diamantfuchsin); 3. Violettfilter $405 \mu\mu$ (Diamantfuchsin I + Chinin-Hydrochlorid); 4. Grünfilter $492 \mu\mu$ (Triphenyl-methan, Cyanol-Echtgrün). Diese Lösungen befanden sich in Cuvetten aus planparallelem Uviolglas von der Dimension $50:50:5.5$ -mm.

¹³⁾ Z. El. Ch., 19, 394 [1913].

Auf eine tabellarische Wiedergabe der Versuchsdaten kann hier verzichtet werden, wir begnügen uns mit der graphischen Darstellung (Fig. 2, Kurve 4), welche die Abhängigkeit der Zersetzungskonstanten von der Wellenlänge enthält und erkennen läßt, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei $366 \mu\mu$ liegt, und daß bereits bei $492 \mu\mu$ die photochemische Wirkung Null wird.

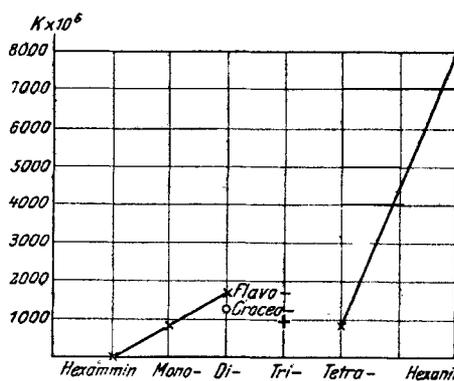
2. Dinitro-tetrammin-kobaltichlorid.

Diese Verbindung zeigt bekanntlich *cis-trans*-Isomerie, und so war hier zum ersten Male die Möglichkeit gegeben, den Einfluß der räumlichen Stellung auf die photochemische Beständigkeit festzustellen. Die Prüfung einer durch Bestrahlung zersetzten Lösung ergab die Reaktionsprodukte Kobalt(3)-hydroxyd, Ammoniumnitrit und freies Ammoniak; demnach verläuft die Hydrolyse nach der Gleichung:



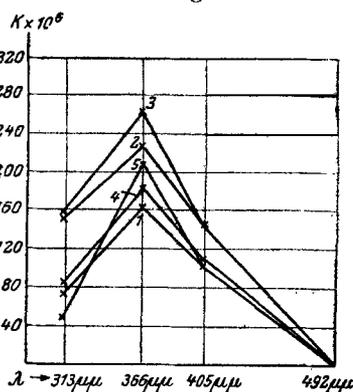
Daß die Reaktion quantitativ im Sinne dieser Gleichung verläuft, zeigt folgender Versuch: 25.4 mg des Salzes wurden zu 100 ccm gelöst und 12 Stdn. bestrahlt. 20 ccm der Endlösung verbrauchten 4.16 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.00962-n.), entspr. 2.56 mg $\text{NH}_4.\text{NO}_2$. Dies entspricht 25.4 mg des Komplexsalzes.

Fig. 1.



Photochemische Zersetzungskonstanten der Nitrito-kobaltiake.

Fig. 2.



Zersetzungskonstanten im monochromatischen Licht.

Kurve 1 = Mononitro-pentamminchlorid

„ 2 = Croceochlorid

„ 3 = Flavochlorid

„ 4 = Trinitro-triammin-kobalt

„ 5 = Tetranitro-diammin-kobalt.

Für die kinetischen Messungen mit Hilfe der Leitfähigkeit war hier zu beachten, daß das zu untersuchende Komplexsalz selbst ein Leiter ist. Bei seiner Zersetzung wird die Leitfähigkeit herabgesetzt, und gleichzeitig werden gut leitende Reaktionsprodukte gebildet, sodaß im ganzen eine Zunahme des Leitvermögens der Lösung resultiert.

Für die Aufstellung einer Leitfähigkeitskurve bereiteten wir eine 100-proz. Lösung des Komplexsalzes und eine 100-proz. Lösung der Zersetzungsprodukte in $\frac{1}{1000}$ Molarität (d. h. 0.509 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ zu 200 ccm einerseits und 0.256 g $\text{NH}_4.\text{NO}_2$ + 0.107 g NH_4Cl + 0.034 g NH_3 zu 200 ccm andererseits), und zwar sowohl für Flavo- wie für Croceochlorid, da die Leitfähigkeit der beiden Salze verschieden ist. Nun wurde eine Mischung aus 90% Komplexsalz und 10% Zersetzungsprodukte be-

reitet, deren Leitfähigkeit bestimmt, dann eine solche von 80 und 20% u. s. f., schließlich aus den Werten eine Kurve angelegt, welche für jede beliebige Leitfähigkeit den zugehörigen Wert des Zersetzungsgrades abzulesen gestattet (vergl. Tabelle 4).

Tabelle 4.

Leitfähigkeit des Flavo- und Croceochlorids für $\frac{1}{1000}$ -m. Lösungen.

% Salz	% Zersetzungsprodukte	$\kappa = \frac{C}{W}$ für Croceochlorid	$\kappa = \frac{C}{W}$ für Flavochlorid
100	0	0.0001404	0.0001067
90	10	1678	1446
80	20	2055	1700
70	30	2270	2048
60	40	2570	2400
50	50	2958	2730
40	60	3130	2950
30	70	3430	3325
20	80	3765	3650
10	90	4100	3950
0	100	0.0004335	0.0004300

Die Untersuchung der beiden isomeren Salze ergab als Mittelwert der Konstanten für Croceochlorid 1120, für Flavochlorid 1438. Je eine Messung ist in Tabelle 5 wiedergegeben. Der Grad der Zersetzung beträgt nach 60 Min. für das Croceochlorid (*trans*) 48.8%, für das Flavochlorid (*cis*) 55.0%. Es zeigt sich also ein beträchtlicher Einfluß der räumlichen Stellung der beiden Nitrogruppen auf die photochemische Beständigkeit, die *trans*-Stellung bewirkt erhöhte Stabilität.

Tabelle 5a.

Belichtung einer $\frac{1}{1000}$ -m. Lösung von Flavochlorid: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$.

Min.	$\kappa = \frac{C}{W}$	% Salz zersetzt	K. 10°
0	0.000107	0.0	—
30	0.000222	35.6	1460
60	0.000285	55.0	1370
90	0.000332	69.4	1320
150	0.000393	88.3	1440
210	0.000432	100.0	—

Die Belichtungen mit monochromatischem Licht ergaben, daß die Verhältnisse hier vollkommen analog dem Trinitro-triammin liegen, auch hier liegt das Maximum der Wirkung bei 366 μ . Die Konstanten für die einzelnen Wellenbereiche ergeben sich aus der Fig. 1.

Es mögen hier noch einige Versuche Erwähnung finden, die die Richtigkeit der Meßmethode bestätigen. Zunächst wurde festgestellt, daß die Leitfähigkeit bei Unterbrechung der Belichtung konstant bleibt, die Zersetzung also ausschließlich eine Lichtreaktion ist, welche auch durch das gebildete Kobalhydroxyd nicht in meßbarer Weise katalysiert wird. Ferner ergab sich Konstanz der Leitfähigkeit bei fortdauernder Belichtung dann, wenn

restlose Zersetzung des Komplexes erreicht war. Hieraus folgt, daß die Zersetzungsprodukte ihrerseits keine meßbare photochemische Beeinflussung erfahren. Endlich wurde in mehreren Fällen in stark zersetzten Lösungen, in denen also hinreichend Nitrit vorlag, eine Titration dieser Komponente ausgeführt, wobei sich zeigte, daß die Resultate beider Methoden innerhalb einer Fehlergrenze von ca. $\pm 0.6\%$ übereinstimmten; dies beweist, daß die den Messungen der Leitfähigkeit zugrunde gelegten stöchiometrischen Gleichungen dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entsprechen.

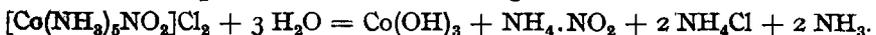
Tabelle 5b.

Belichtung einer $\frac{1}{1000}$ -m. Lösung von Croceochlorid: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$.

Min.	$x = \frac{C}{W}$	% Salz zersetzt	K. $\cdot 10^6$
0	0.000140	0.0	—
60	0.000282	48.8	1120
90	0.000324	63.1	1125
120	0.000357	74.3	1130
150	0.000372	79.5	1060

3. Mononitro-pentammin-kobaltichlorid (Xanthochlorid).

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Jörgensen¹⁴⁾ dargestellt, ihre Reinheit wie üblich durch elektrolytische Kobalt-Bestimmung kontrolliert. Die photochemische Zersetzung verläuft hier nach:



In gleicher Weise wie oben bei Fall 2 beschrieben, wurde auch hier zunächst durch Herstellung künstlicher Gemische von Komplexsalz und Zersetzungsprodukten eine Arbeitskurve mit der Beziehung Zersetzungsgrad — Leitvermögen aufgestellt. Mit ihrer Hilfe wurden darauf die Messungen am belichteten Xanthochlorid durchgeführt. Ein Versuch ist in Tab. 6 wiedergegeben. Der Mittelwert der Konstanten beträgt 821. Bei Belichtung im monochromatischen Licht liegt das Maximum der Zersetzung auch hier bei 366 $\mu\mu$.

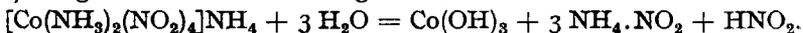
Tabelle 6.

Belichtung einer $\frac{1}{1000}$ -m. Lösung von Xanthochlorid: $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Min.	$x = \frac{C}{W}$	% Salz zersetzt	K. $\cdot 10^6$
0	0.000279	0.0	—
60	0.000387	44.1	976
90	0.000404	52.9	840
120	0.000421	61.5	798
180	0.000452	77.7	836

4. Ammonium-tetranitro-diammin-kobaltiat.

Von den zwei möglichen Isomeren des Salzes ist nur die *cis*-Verbindung bekannt (Erdmannsches Salz). Sie wurde nach der Vorschrift von Jörgensen¹⁵⁾ dargestellt. Die Zersetzung im Licht verläuft nach der Gleichung:



14) Z. a. Ch. 17, 463.

15) Z. a. Ch. 17, 477.

Zur Aufstellung der Arbeitskurve wurden folgende Lösungen hergestellt:
 1. $\frac{1}{1000}$ -m. Lösung des Erdmannschen Salzes, 0,590 g in 200 ccm Wasser;
 2. $\frac{1}{1000}$ -m. Lösung der Zersetzungsprodukte, 0,384 g NH_4NO_2 + 0,094 g HNO_3 . Die Lösung der salpetrigen Säure wurde durch Umsetzung von chemisch reinem Bariumnitrit mit der berechneten Menge Schwefelsäure hergestellt. Sie ist in so starker Verdünnung tagelang bei 25° beständig. Tab. 7 gibt einen Versuch bei Belichtung einer $\frac{1}{1000}$ -Lösung mit ungefiltertem Licht wieder. Mittelwert der Konstanten aus drei Versuchen 817. Maximum der Zersetzung bei 366μ (Fig. 1).

Tabelle 7.

Belichtung einer $\frac{1}{1000}$ -m. Lösung von Erdmannschem Salz $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_4$.

Min.	$x = \frac{C}{W}$	% Salz zersetzt	K. 10^4
0	0.000106	0.0	—
30	0.000209	21.3	808
60	0.000271	37.8	797
90	0.000325	52.1	823
120	0.000357	60.8	786

5. Natrium-hexanitrito-kobaltiat und Hexammin-kobaltichlorid.

Diese beiden Salze bilden die äußeren Endglieder der untersuchten Reihe. Bei beiden Verbindungen war es nicht möglich, genaue Messungen der Reaktionskinetik auszuführen. Das Hexanitrito-kobaltiat ist in Lösung an sich schon sehr unbeständig, die Zersetzung geht auch im Dunkeln vor sich und führt in bequem meßbaren Zeiten zum völligen Zerfall der Verbindung. Belichtet man eine Lösung, so wird sie nach kurzer Zeit farblos, eine Abscheidung von Kobaltihydroxyd ist nicht zu bemerken. Es folgt hieraus, daß die Verbindung nach Art eines Doppelsalzes in Natrium- und Kobaltnitrit zerfällt. Bei der Belichtung findet man zwar eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit, aber quantitative Messungen nach dieser Methode sind unmöglich, weil der Zersetzungsgrad unmittelbar nach der Auflösung nicht zu ermitteln ist. Denn wenn man eine frisch bereitete Lösung jodometrisch titriert, erhält man infolge der schnellen Einstellung des Dissoziations-Gleichgewichtes stets den Wert für restlosen Zerfall.

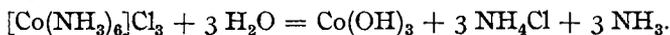
Tabelle 8.

Belichtung einer $\frac{1}{1000}$ -m. Lösung von $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Min.	$x = \frac{C}{W}$	% Salz zersetzt	K. 10^6
0	0.000348	0.0	—
5	0.000449	32.3	7800
10	0.000506	55.2	8010
15	0.000571	80.8	(11000)
20	0.000614	97.5	6990
25	0.000619	100.0	—

Wenigstens relative Werte kann man für das Salz folgendermaßen erhalten. Unter der Annahme, daß in einer frisch bereiteten Lösung 0% zerfallen sind, und daß 100% zerfallen sind, wenn sich die Leitfähigkeit der Lösung nicht mehr ändert, kann man mit diesen beiden Endpunkten eine Kurve anlegen, unter der Voraussetzung, daß diese, wie bei den anderen Salzen eine Gerade ist, eine Annahme, die in $1/1000$ -molaren Lösungen ohne weiteres zulässig ist. Der Wert der Konstanten für Dunkelzersetzung ergibt nun 1093, er liegt also bereits höher als die der anderen Salze dieser Reihe bei Lichtzersetzung. Weiter ergab sich, daß bei Belichtung mit ungefiltertem Licht bereits nach 25 Min. 100% zersetzt sind. Der rohe Näherungswert der Konstanten (vergl. Tab. 8) beträgt 8060, liegt also vergleichsweise enorm hoch.

Beim Luteochlorid waren Messungen mittels Bestimmung der Leitfähigkeit nicht durchführbar. Dieses Salz zerfällt, wie bereits früher von Schwarz und Krönig¹⁶⁾ beobachtet wurde, im Lichte nach:



Die Änderung des Leitvermögens ist infolge des Entstehens eines ähnlich gut leitenden Zersetzungsproduktes zu gering, um hierauf eine exakte Bestimmung gründen zu können. Es blieb hier also nur die Möglichkeit übrig, die photochemische Zersetzung in saurer Lösung vor sich gehen zu lassen und durch Titration die durch die Reaktionsprodukte verbrauchte Säure zu messen. Wenn schon durch den Säurezusatz die Bedingungen so verändert wurden, daß ein Vergleich der Resultate mit den in neutraler Lösung untersuchten übrigen Gliedern der Reihe nicht ohne weiteres angängig erschien, ergab sich außerdem, daß für die hier vergleichsweise in Frage kommenden Zeiträume die photochemische Zersetzung einer $m/1000$ -Luteochlorid-Lösung unmeßbar gering ist. Sie wird daher in dem Diagramm (Fig. 1) gleich Null gesetzt.

Im Hinblick auf dieses Ergebnis war es nun jedoch nötig geworden, auch bei einigen anderen Salzen den Einfluß der Wasserstoff-ionen-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen.

Da in diesem Fall die Meßmethode durch Leitfähigkeits-Bestimmung nicht angängig war, wurde auf die jodometrische Titration zurückgegriffen. Beim Trinitro-triammin-kobalt (Erdmann) ergab sich Folgendes:

a) Konzentration der Lösung: $m/1000$, H⁺-Konzentration: 0.08-n: Zersetzung nach 60 Min. (ungefiltert) 67.6%. In neutraler Lösung 45%. b) H⁺-Konzentration: 0.2-n. Zersetzungsgrad für 60 Min. 66.3%.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also etwa 1.5-mal größer als in neutraler Lösung.

Ähnliches gilt auch für das Croceochlorid: In $m/1000$ -Lösung wurde gemessen, wenn $[\text{H}^+] = 0.2-n$. 75.4%, 0.1-n. = 74.7% Zersetzung in 60 Min. Da der Wert für neutrale Lösung 50% beträgt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auch hier auf das 1.5-fache. Bemerkt sei noch, daß eine Dunkelzersetzung in saurer Lösung nicht nachweisbar ist.

Die graphische Darstellung (Fig. 1) der Zersetzungskonstanten aller Nitrito-kobaltiate ergibt, daß sowohl bei den als Kation fungierenden Kernen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{++}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$, wie auch bei den Anionen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ und $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{''''}$ die photochemische Zersetzlichkeit

¹⁶⁾ B. 56, 211 [1923].

mit der Zahl der koordinierten NO_2 -Gruppen ansteigt. Das elektroneutrale Trinitro-triammin-kobalt fügt sich in keine der beiden Gruppen, sondern nimmt eine Sonderstellung ein. Seine Konstante erscheint wie ein Mischwert aus den Zahlen, die sich rechnerisch ergeben, wenn man die Verbindung einmal als zur Kationen-, das andere Mal als zur Anionen-Reihe gehörend betrachten würde.

Zusammenfassung:

1. Sämtliche Verbindungen der Nitrito-ammin-komplexsalze werden in wäßriger Lösung unter der Wirkung des Lichts hydrolytisch zersetzt. Der Vorgang ist eine Reaktion erster Ordnung. 2. Das Maximum der Lichtwirkung liegt in allen Fällen im Ultraviolett bei $366 \mu\mu$. 3. Erhöhung der Anionenzahl (NO_2 -Gruppen) im Kern verringert die photochemische Stabilität. Das Trinitro-triammin-kobalt nimmt als elektroneutraler Kern eine Mittelstellung ein. 4. Bei stereoisomeren Salzen erweist sich die *trans*-Verbindung als die photochemisch beständigere. 5. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in saurer Lösung, in weitem Maß unabhängig von der H-Konzentration, auf das Anderthalbfache des Wertes für neutrale Lösungen.

Dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der unsere Untersuchung durch Geldmittel unterstützte, sprechen wir auch an dieser Stelle unsern Dank aus.

145. Kurt Brass und Otto Ziegler: Zur Kenntnis der Mono-azide des Anthrachinons.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Industrie, Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 9. März 1925.)

Theoretischer Teil.

Die Anthrachinon-azide¹⁾ hat A. Schaarschmidt als erster hergestellt durch Einwirkung von Natriumazid auf Diazoniumsalze des Anthrachinons. Ohne Mitteilung von Versuchen wird in dieser Arbeit erwähnt, daß es auch gelungen sei, Azido-anthrachinone aus den Perbromiden der Anthrachinon-diazoniumsalze mit Ammoniak herzustellen und daß die Azido-anthrachinone in konz. Schwefelsäure schon bei niederen Temperaturen eine Zersetzung erleiden unter Bildung von Amino-oxy-anthrachinonen. Da aber keine weitere Publikation erfolgte, so nahmen wir im Anschluß an das frühere Studium der Phenanthrenchinon-azide²⁾ dasjenige der Anthrachinon-azide auf und haben ihre Zersetzung im sauren Medium aufgeklärt.

Wir gewannen die Anthrachinon-azide auf dieselbe Weise, nach der die Phenanthrenchinon-azide hergestellt worden waren, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf die Perbromide der Anthrachinon-diazoniumsalze. So werden sie in durchschnittlich 90-proz. Ausbeuten und fast chemisch

¹⁾ A. Schaarschmidt, B. 49, 1632 [1916]. — L. Gattermann und R. Ebert, B. 49, 2117 [1916]; L. Gattermann und H. Rolfes, A. 425, 135 [1921].

²⁾ K. Brass mit E. Ferber, J. Stadler und G. Nickel, B. 57, 121 und 128 [1924], 58, 204 [1925] und A. 441, 217 [1925]; siehe auch D. R. P. 373 976 [1921] und Patentanmeldung B. 108210 IV/22b.