

Auch unter den Salzen der ionisierbaren Form gibt es noch schwerlösliche. Das sind diejenigen, bei denen Anion und Kation so gut aufeinander passen, daß die Anlagerung des Krystallwassers wegen des Mangels an Lücken erschwert wird (vergl. oben). Es besteht aber ein prinzipieller und kein gradueller Unterschied zwischen der Unlöslichkeit der Salze vom Esterotyp, zu denen vielleicht die Schwermetall-Carbonate und Phosphate gehören, und der Schwerlöslichkeit der Salze vom Ionentyp, zu denen  $K_3PtCl_6$ ,  $KClO_4$  und ähnliche Verbindungen zu rechnen sind. Besitzt das Salz die Esterform, so besteht praktisch gar keine Aussicht auf Löslichkeit in dieser Form (es sei denn, daß dieselbe durch spezielle Eigenschaften des Säurerestes bedingt wird); besitzt es aber die ionisierbare Form, so ist Löslichkeit immer noch in mehr oder weniger hohem Maße vorhanden.

Der Bedeutung dieser beiden Faktoren nachzugehen, sei die Aufgabe einiger experimenteller Untersuchungen, von denen die drei folgenden Abhandlungen die ersten bilden.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

---

**45. Fritz Ephraim und Paul Mosimann: Polyjodide von Ammoniakaten. (2. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit.)**

(Eingegangen am 29. November 1920.)

Die folgende Untersuchung gibt experimentelle Belege für einige der in der vorstehenden, einführenden Abhandlung mitgeteilten Tatsachen. Sie behandelt Darstellung neuer Polyjodide und wird ergänzt durch Messungen ihrer Stabilität. Diese Stabilitätsprüfungen wurden durch Ausschüttelungsversuche nach dem Verteilungsprinzip unternommen. Sie ergaben Rückschlüsse auf die Anlagerungsart der Jodmoleküle.

**Polyjodide von Ammoniakaten zweiwertiger Metalle.**

Nickel-tetrammin-polyjodid,  $[Ni(NH_3)_4]J_2$ , 1 bis ca. 6  $J_2$ .

Versetzt man eine etwa 15-proz. wäßrige Lösung von Nickel-hexamminchlorid,  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ , oder auch einfach eine Lösung von Nickelchlorid in Ammoniak mit einer solchen von Jod in Jodkalium, derart daß auf 1 Mol. Nickelsalz 1 Mol.  $J_2$  angewandt wird, so fällt sofort ein reichlicher krystallinischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop im reflektierten Licht als dunkel-rötlichbraune Krystallkörner, nach dem Trocknen auf Ton als Krystallmehl von der dunkelvioletten Farbe des käuflichen »roten« Phosphors erscheint.

Der Strich ist braungelb. - Die Mutterlauge ist nur schwach braun gefärbt, es wurde also fast alles freie Jod aufgenommen.

Dieser Niederschlag entspricht der Formel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, \text{J}_2$ . Er enthält aber noch etwas Wasser, so daß die Analysenwerte für alle Elemente etwas zu tief ausfielen:

0.5506 g Sbst.: 0.2127 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.4454 g Sbst.: 0.6493 g AgJ. — 0.2270 g Sbst.: 16.3 ccm N (13°, 711 mm).

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, \text{J}_2$ . Ber. Ni 9.29, J 79.68,  $\text{NH}_3$  10.70.

Gef. • 8.67, • 78.19, • 9.85.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, \text{J}_2, \text{H}_2\text{O}$ . Ber. • 9.04, • 77.79, • 10.41.

Verwendet man zur Fällung die doppelte Menge Jod und Jodkalium, wie beim vorigen Versuch, so geht auch die doppelte Jodmenge in den Niederschlag, der ähnlich wie der vorige, jedoch ein wenig dunkler ist. Hier ist auch die Mutterlauge bereits dunkelbraun.

0.4061 g Sbst.: 0.1253 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.4679 g Sbst.: 0.3997 g AgJ. — 0.2293 g Sbst.: 12.0 ccm N (13°, 711 mm).

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 2\text{J}_2$ . Ber. Ni 6.69, J 85.73,  $\text{NH}_3$  7.66.

Gef. • 6.27, • 85.43, • 7.18.

In einem dritten Versuch wurde die angewandte Jodmenge abermals verdoppelt. Auf 2.3 g  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  kamen 10.4 g Jod in 9 g Jodkalium zur Anwendung. Konzentrationen wie oben. Hier blieb nunmehr die in den Niederschlag übergehende Jodmenge ein wenig hinter der angewandten zurück, die Mutterlauge erschien daher tiefbraun. Immerhin wurde die Formel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 4\text{J}_2$  noch fast erreicht. Dieser Körper erschien zuerst als voluminöser Niederschlag, der aber bald feinkörnig wird. Seine Krystallausbildung ist schlechter als bei den jodärmeren Produkten, eine bestimmte Form läßt sich unter dem Mikroskop nicht mehr erkennen, die Substanz erscheint sehr dunkel, schwach braun durchscheinend. Auf Ton getrocknet, ist sie sehr dunkelviolett, fast schwarz.

0.3702 g Sbst.: 0.6055 g AgJ. — 1.2157 g Sbst.: 0.2636 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.3809 g Sbst.: 14.0 ccm N (14°, 711 mm).

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 4\text{J}_2$ . Ber. Ni 4.23, J 90.92,  $\text{NH}_3$  4.87.

Gef. • 4.38, • 88.41, • 5.04.

Bei abermaliger Verdoppelung der angewandten Jodmenge gelang es, ein Produkt herzustellen, das dem vorigen äußerlich recht ähnlich sah, jedoch ungefähr der Formel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 6\text{J}_2$  entsprach. Angewandt waren acht freie Jodmoleküle, die aufgenommene Menge war also hier hinter der angewandten bereits merklich zurückgeblieben.

Diese vier verschiedenen Polyjodide mit 1, 2, 4 und 6J<sub>2</sub> entsprechen wohl nicht scharf abgegrenzten Gliedern einer Verbindungs-

reihe. Vielmehr darf man annehmen, daß je nach der angewandten Menge freien Jodes variable und nicht immer ganzen Atomzahlen entsprechende Jodmengen aufgenommen werden und eine kontinuierliche Reihe jodhaltiger fester Lösungen entsteht. Ist der Jodgehalt gering, so daß nur wenig Jodkalium zur Lösung angewandt zu werden braucht, so liegt das Verteilungsgleichgewicht sehr zugunsten des festen Polyjodides; ist er groß, so bewirkt die dann gleichzeitig zu vergrößernde Jodkaliumpmenge, daß relativ mehr Jod in der Lösungsphase bleibt. Auch die mit steigendem Jodgehalt abnehmende Kry stallisationsfähigkeit des Polyjodides spricht für seinen Charakter als Mischung.

Die jodreichen Produkte lösen sich in Natronlauge unter Stickstoff-Entwicklung. An der Luft geben sie sehr langsam Jod ab. Besonders die jodärmeren zeigen beim Erhitzen an der Luft charakteristische Farbenerscheinungen. Die Substanz  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2 \cdot 2\text{J}$ , z. B. veränderte sich beim Erhitzen im Trockenschrank bei  $65^\circ$  noch kaum, bei  $95^\circ$  war sie in ein einheitlich aussehendes, charakteristisch ponceau-rot gefärbtes Pulver übergegangen, in dem nur einige gelbe Stellen bemerklich waren. Bei  $105^\circ$  war sie dunkelrostbraun und bei  $115^\circ$  hellrostbraun geworden. Bei  $125^\circ$  war sie hell ockergelb, bei  $145^\circ$  braungelb. Diese Färbungen hielten sich bei den erwähnten Temperaturen auch bei längerem Erhitzen immer ziemlich unverändert. Bei  $145^\circ$  enthielt die Substanz kein Ammoniak mehr, jedoch noch Jod. Eine andere, noch jodärmere Probe war jedoch bei etwa  $170^\circ$  völlig jodfrei geworden und bestand nunmehr aus reinem, übrigens äußerst fein verteiltem gelbem Nickeloxyd. Ein Parallelversuch zeigte, daß reines Nickeljodid bei ähnlichem Erhitzen im Trockenschrank zwar auch hydrolysiert wird, indem die Luftfeuchtigkeit diese Hydrolyse veranlaßt, jedoch unvergleichlich viel langsamer. Erst im Laufe vieler Tage war die Hydrolyse hier bis zu einem Betrage von 50% vorgeschritten, während die Polyjodid-Ammoniakate in wenigen Stunden zer setzt sind. Jodstickstoff-Bildung wurde nie beobachtet. Dagegen verändert sich das nicht polyjodidhaltige  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$  beim Erhitzen an feuchter Luft gleichfalls unter Bildung von Nickeloxyd mit ziemlicher Geschwindigkeit.

#### Zink-tetrammin-polyjodid, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2 \cdot 2\text{J}$ .

5-proz. Lösungen von Zinksulfat in ziemlich konzentriertem Ammoniak wurden mit dem gleichen Volumen von Lösungen von Jod in Kaliumjodid versetzt. Jodstickstoff-Bildung war nur in geringem Maße zu beobachten. Im Gegensatz zu den Nickelpolyjodiden ließen sich hier nicht mehr als zwei Jodmoleküle in das Jodid ein-

führen, auch wenn erheblicher Jodüberschuß angewandt war. Die erste der folgenden Analysen wurde mit einem Körper angestellt, der unter Verwendung von 4 freien Jodmolekülen erhalten war, zum Körper II. wurden acht Jodmoleküle verwendet. Immerhin ist eine kleine Steigerung des Judgehaltes bei großem Jodüberschuß aus den Analysen erkennbar.

I. 0.5570 g Sbst.: 0.8703 g AgJ. — 0.7920 g Sbst.: 0.0855 g ZnS. — II. 0.4012 g Sbst.: 0.6426 g AgJ. — 0.5518 g Sbst.: 0.0547 g ZnS.  
 $\frac{1}{n}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2, 2\text{J}_2$ . Ber. Zn 7.30, J 85.09,  $\text{NH}_3$  6.61.  
 Gef. » 7.24, 6.65, » 84.46, 86.58, » (Diff.) 8.30, 6.77.

In einem Falle wurde auch ein Körper erhalten, in dem das Verhältnis Zn:J das gleiche war wie im obigen, in dem jedoch etwas größere Ammoniakmengen sich befanden, deren Bestimmung jedoch zu verschiedenartigen Resultaten führte.

Die Verbindung bildet flimmernde, dunkel rotviolette Kryställchen von Blättchentypus, jedoch ohne scharf umrissene Formen. Die Kryställchen zeigen deutlichen Dichroismus (braun-violett).

**Cadmium-triammin-monoaquo-polyjodid,**  
 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{J}_2, 2\text{J}_2$ .

Eine Lösung von 1.2 g krystallisiertem Cadmiumsulfat in 40 ccm Ammoniak von 15% wurde mit einer gleichfalls 40 ccm betragenden Lösung von 5 g Jod in Jodkalium versetzt, d. h. mit 4J<sub>2</sub> auf 1 Cd-Atom (Analyse I.). Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn die doppelte Menge Jod angewandt wird (Analyse II.), sowie auch wenn man die vierfache Jodmenge verwendet (Analyse III.). Es werden also nicht mehr als zwei Jodmoleküle addiert. Bei I. und II. wurde der Judgehalt sogar noch etwas zu niedrig gefunden. I. war dunkelgrün, unter dem Mikroskop körnig oder blättrig, deutliche Krystalle waren nicht erkennbar. II. war krümelig schwarz, es zeigte unter dem Mikroskop moosartige Gebilde ohne Krystallstruktur, immerhin schienen teilweise glänzende Flächen bemerklich zu sein. III. war grünlichschwarz, beim Ausfallen flimmernd, unter dem Mikroskop von gleichem Aussehen wie II.

I. 0.4154 g Sbst.: 0.6134 g AgJ. — 0.1098 g Sbst.: 0.0284 g CdSO<sub>4</sub>. — 0.2876 g Sbst.: 11.9 ccm N. — 0.2980 g Sbst.: 12.5 ccm N. — II. 0.4174 g Sbst.: 0.6214 g AgJ. — 0.3588 g Sbst.: 13.2 ccm N. — 0.3569 g Sbst.: 12.9 ccm N. — III. 0.3274 g Sbst.: 0.4900 g AgJ.

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{J}_2, 2\text{J}_2$ . Ber. Cd 11.9, J 80.7.

Gef. » 11.49 (I.), » 79.82 (I.), 80.47 (II.), 80.90 (III.).

Ber.  $\text{NH}_3$  5.41.

Gef. » 5.79, 5.86 (I.), 5.11, 5.02 (II.).

**Kupfer-tetrammin-polyjodid,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 4\text{J}_2$ .**

Dieser Zusammensetzung nähert sich die mit Jodkalium versetzte Lösung von ammoniakalischem Kupferjodid, wenn der Jodüberschüß sehr bedeutend ist. Ein Wassergehalt bedingt das Defizit an Jod und Kupfer in der Analyse, ohne daß sich entscheiden läßt, ob der selbe mechanisch anhaftet oder chemisch gebunden ist.

Bei Anwendung von 10 Mol.  $\text{J}_2$  auf 1 Mol. Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung fällt die Verbindung sofort als schwarzbrauner Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop körnig, nicht deutlich krystallinisch aussieht.

0.4303 g Sbst.: 0.7010 g  $\text{AgJ}$ . — 0.5254 g Sbst.: 0.0564 g  $\text{CuSO}_4$ .

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 4\text{J}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 4.4, J 88.3.

Gef. » 4.27, » 88.06,

Bei Anwendung geringerer Jodmengen erhält man Polyjodide mit kleinerem Jodgehalt. Solche wurden schon mehrfach beschrieben; man scheint die Reaktion für eine dem Kupfer eigentümliche gehalten zu haben. Das Maximaladditionsprodukt war bisher unbekannt. —

Auch vom Kobalt existiert eine solche Polyjodid-Verbindung. Ihre Isolierung ist jedoch wegen der starken Oxydationsfähigkeit ammoniakalischer Kobaltlösungen und der Unmöglichkeit, das überschüssige Ammoniak ohne sonstige Zersetzung der Verbindung auszuwaschen, recht schwierig. Wir begnügten uns damit, nachgewiesen zu haben, daß ein bei völligem Luftsabschluß entstandener Niederschlag nach möglichster Reinigung noch 61.7% Jod enthielt, während einer Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 2\text{J}_2$  66.6% Jod zukommen müßten.

Magnesium- und Calciumsalze geben in ammoniakalischer Lösung, event. bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, mit Kaliumpolyjodid nur Jodstickstoff.

Die Tatsache, daß der mögliche Jodgehalt der Polyjodide vom Nickelsalz über das Kupfersalz zum Cadmium- und Zinksalz abnimmt, d. h. in der gleichen Reihenfolge, in der sich die Haftfestigkeit des Ammoniaks an diesen Metallen verringert, deutet darauf hin, daß die Jodbindung der Ammoniakbindung ähnlich ist. Obgleich die Polyjodid-Jodmoleküle wohl zweifellos mit den anionischen Jodatomen in Komplexbindung stehen, unterhalten sie doch auch direkte Beziehungen zum Metallatom, wie dies bereits aus einer vorhergehenden Untersuchung<sup>1)</sup> für Polyhalogen-Verbindungen gefolgert wurde.

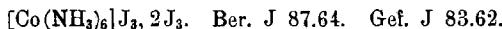
**Polyjodide von Kobaltiäkten.**

**Hexamminkobalti-polyjodid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2, 8\text{J}_2$ .**

Eine konzentrierte Lösung von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  gibt beim Versetzen mit einer Auflösung von 3 Mol.  $\text{J}_2$  in Jodkaliumüberschüß so-

<sup>1)</sup> B. 50, 1073 [1917].

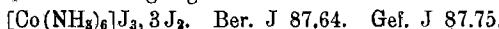
fort blauschwarze Krystalle von der Form turmalinähnlicher Säulen. Der Judgehalt des Niederschlages entspricht nicht dem zugesetzten, ungefähr ein Drittel desselben ist in Lösung geblieben. Der Körper entspricht daher ungefähr der Zusammensetzung



Versetzt man die Lösung des Hexamminchlorides jedoch mit einer größeren Jodmenge, so nähert sich die Zusammensetzung der Fällung immer mehr der Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3, 3\text{J}_2$ , und hat dieselbe erreicht, wenn das Doppelte der berechneten Jodmenge verwendet wurde.

Diese Verbindung besteht aus braunen, durchsichtigen, abgeschrägten Nadeln. Aus 1 g Hexamminjodid wurden 5.5 g des Polyjodids erhalten.

0.6978 g Sbst.: 1.1328 g AgJ.



Versuche mit Chloropurpureojodid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{J}_2$  sind durch die große Schwerlöslichkeit dieser Verbindung erschwert.

Qualitative Versuche zeigten, daß Luteochromverbindungen ein ganz ähnliches Polyjodid liefern. Bei der zur Darstellung der Verbindung  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3, 3\text{J}_2$  angewandten Jodmenge wird fast alles Jod der Lösung entzogen. Der flimmernde Niederschlag, der unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht braune Prismen zeigt, die im reflektierten schwarz sind, fällt noch in ziemlicher Verdünnung aus.

#### Polyjodide von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}$ .

a) *cis*-Verbindung (Flavosalz): Mono-, Tri- und Pentajodid.

Das einfache Flavojodid, das bisher noch nicht beschrieben worden ist, ist ein leicht löslicher Körper. Versetzt man ganz konzentrierte Lösungen des Flavonitrates mit solchen von Jodkalium, derart daß ein Überschuß von 50% des letzteren verwandt wird, so fällt kein Niederschlag aus. Erst wenn man die Hälfte des Volumens an Alkohol zufügt und die Substanz bei 0° aufbewahrt, krystallisiert eine Nadeln, unter dem Mikroskop langgezogene Oktaeder von gelber Farbe.

0.2801 g Sbst.: 0.1848 g AgJ.



Viel schwerer löslich sind dagegen die Polyjodide dieser Verbindung. Versetzt man ein Mol. Flavonitrat in wäßriger konzentrierter Lösung mit 1 Mol. J<sub>2</sub> in einer Lösung von 3 Mol. Jodkalium, so erhält man einen sehr dichten, grünschwarzen Niederschlag, der unter dem Mikroskop feine, glänzende, grüne Nadeln darstellt. Die Ausbeute beträgt etwa das 1.7-fache des angewandten Nitrates. Die im Niederschlag vorhandene Jodmenge entspricht der aus der Berech-

nung zu erwartenden Formel; die Tendenz zur Jodaufnahme ist also groß, so daß die Möglichkeit bestand, mehr als ein Jodmolekül pro Jodatom des Salzes addieren zu können. In der Tat wurde bei Anwendung der doppelten Menge freien Jodes viel mehr Jod aufgenommen, jedoch blieb der Jodgehalt des Niederschlages um 3% hinter dem der Synthese nach zu erwartenden zurück. Als nunmehr aber die Jodmenge abermals verdoppelt wurde, also 4 Mol. J, auf 1 Mol. Salz verwandt wurden, ließen sich die fehlenden drei Prozent Jod gleichfalls noch anlagern. Gleichzeitig wird hierdurch wahrscheinlich gemacht, daß im Pentajodid die Grenze der Anlagerungsfähigkeit erreicht ist, denn die vorhandene überschüssige Jodmenge war schon bedeutend. Das so entstehende Pentajodid bildet einen fast schwarzen Körper, der unter dem Mikroskop dem Trijodid ähnlich sieht.

0.4242 g Sbst.: 0.5074 g AgJ. — 0.0881 g Sbst.: 0.0083 g Co.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}, \text{J}_2$ . Ber. J 63.5, Co 9.8.

Gef. » 64.6, » 9.4.

0.4698 g Sbst.: 0.6488 g AgJ.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}, 2\text{J}_2$ . Ber. J 74.33. Gef. J 74.73.

b) *trans*-Verbindung (Croceosalz): Mono- und Trijodid.

Auch hier ist das einfache Jodid bisher noch nicht beschrieben worden. Man erhält es, wenn man die konzentrierte Lösung des Chlorids mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge Kaliumjodid versetzt, als schwach rötlichgelbes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als sehr kleine, durchsichtige Körner, vielleicht Oktaeder, erscheint. Krystallisiert man es um, so erhält man gelbe, gedrungene Würfel mit Abstumpfungsflächen.

0.5600 g Sbst.: 0.3695 g AgJ.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}$ . Ber. J 36.7. Gef. J 36.5.

Versetzt man die Lösung des Chlorids mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Jodkaliummenge, die ein Molekül freies Jodid enthält, so erhält man sofort ein Polyjodid, das in der Zusammensetzung nur um 1.8% Jod hinter dem formelmäßig zu erwartenden Trijodid zurückbleibt. Hier ergibt sich also ein Jod-Defizit, während ein solches bei dem Jodid der *cis*-Reihe nicht auftrat. Dementsprechend gelingt es in der *trans*-Reihe auch nicht, bis zu einem Pentajodid zu gelangen, sondern bei einem Versuch zu dessen Synthese mittels berechneter Mengen freien Jods wurde nicht wesentlich mehr Jod aufgenommen, als dem Trijodid entspricht.

Die dem Trijodid nahe kommende Fällung ist rotbraun. Sie wurde nach dem Waschen mit wenig Wasser im Exsiccator getrocknet und bildet meist blättrige oder körnige Aggregate ohne deutliche Krystall-

form; einmal wurden Nadeln beobachtet. Gegen Erhitzen ist die Substanz recht beständig. Bei 80° blieb sie im Trockenschrank noch praktisch konstant.

0.3945 g Sbst.: 0.4503 g AgJ. — 0.1932 g Sbst.: 0.0505 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.3979 g Sbst.: 0.3813 g AgJ.

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]J, J<sub>2</sub>. Ber. J 63.5, Co 9.8.  
Gef. » 61.7, 62.8, » 10.0.

Die Verbindung ist bereits von Gibbs (Proc. Amer. Acad. 10, 7 [1875]) erhalten werden. Auffällig an ihr ist ihre relativ helle Farbe, die es zweifelhaft erscheinen läßt, ob in ihr ein wahres Polyjodid vorliegt.

Kobalti-carbonato-tetrammin-polyjodid,  
[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)]J, J<sub>2</sub>.

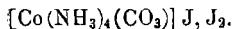
Diese Verbindung scheidet sich aus, wenn die gesättigte wäßrige Lösung des Carbonato-tetrammin-Nitrats mit der berechneten Menge Jod in etwas überschüssigem Jodkalium versetzt wird. Sie ist so schwer löslich, daß die Mutterlauge nur noch schwach angefärbt ist. Vermehrt man die Menge des zugefügten Jods, selbst beträchtlich, so ändert sich die Zusammensetzung des Niederschlages nicht. Er bildet schwarze Krystallaggregate, im durchfallenden Licht rotbraun durchscheinend, zuweilen tannenzweigartig verwachsen, bei größerem Jodüberschuß von mehr gedruntem Bau.

Die ersten beiden Jodbestimmungen wurden mit einer Substanz dargestellt, die unter Verwendung eines Jodmoleküls pro Mol. Kobaltsalz gewonnen war, zur dritten wurde die doppelte, zur vierten die dreifache Jodmenge angewandt.

0.4427 g Sbst.: 0.5428 g AgJ. — 0.3007 g Sbst.: 0.3708 g AgJ. — 0.4427 g Sbst.: 0.5428 g AgJ. 0.3480 g Sbst.: 0.4309 g AgJ. — 0.1696 g Sbst.: 0.0486 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1119 g Sbst.: 0.0326 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.9842 g Sbst.: 0.0781 g CO<sub>2</sub>. 0.3890 g Sbst.: 0.0429 g NH<sub>3</sub>. — 0.7422 g Sbst.: 0.0782 g NH<sub>3</sub> (titrimetrisch nach Destillation mit Natronlauge).

Da bei der Destillation mit Natronlauge immer etwas zu wenig Ammoniak erhalten wurde, ist eine teilweise Zersetzung desselben unter Einwirkung des zuerst entstehenden Hypojodids anzunehmen. Gasanalytische Bestimmungen sind dadurch erschwert, daß durch das mit Bromnatronlauge entstehende Co(OH)<sub>3</sub> das Hypobromit unter Sauerstoff-Entwicklung langsam katalytisch zersetzt wird. Durch Beobachtung der Sauerstoffentwicklungs-Geschwindigkeit konnte festgestellt werden, daß die auf diesem Wege im folgenden wiedergegebenen Resultate durch den erwähnten Fehler um etwa 0.5 % zu hoch ausgefallen sind. Die Ablesung des Stickstoffvolumens wurde möglichst beschleunigt.

0.1683 g Sbst.: 18.0 ccm N (18°, 702 mm). — 0.2065 g Sbst.: 19.0 ccm N (18°, 702 mm).



Ber. Co 10.4,	CO <sub>3</sub> 7.75, J 67.0,
Gef. » 10.9, 11.1, » 7.73, » 66.3, 66.6, 66.3, 66.9,	
Ber. NH <sub>3</sub> 12.0.	
Gef. » 11.0 (titr.), 12.9 [12.5], 12.4 [12.0] (gasanal.).	

Diese Verbindung zersetzt sich im Trockenschrank so, daß schließlich basisches Jodid zurückbleibt und der Gehalt an Ammoniak und Kohlensäure ganz verschwindet. Man erreicht dies bei etwa 140°. Jedoch erhält man schon bei niedrigerer Temperatur Substanzen, deren Gewicht sich bei der betreffenden Temperatur nicht mehr ändert; bestimmte Formeln kommen ihnen aber wohl kaum zu. Besonders untersucht wurde das bei 100° entstehende Produkt. Dasselbe hat  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen Gewichts verloren, enthielt 31.0% Co, 46.1% J, 6.77% NH<sub>3</sub>. Es bildete ein graphitähnliches Pulver, vollkommene Pseudomorphosen nach dem Ausgangs-Polyjodid. In Wasser ließ es sich in moiréschillernden Schlieren aufschlemmen, wobei sich die Lösung zunächst nur schwach braun färbte. Es enthielt noch Polyjodid-Jod, denn beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff trat intensive Violettfärbung ein. Diese thermische Zersetzung vollzog sich nur bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft). Während sie in einem Luftstrom bei 110° nach 3 Stdn. soweit vorgeschritten war, daß das Produkt gegen 60% seines Anfangsgewichts verloren hatte, betrug der Verlust im Kohlensäurestrom nach der doppelten Zeit erst 9%. Gegenwart oder Abwesenheit größerer oder geringerer Feuchtigkeitsmengen ist ohne bedeutenden Einfluß. Das Jod verflüchtigt sich dabei nicht in elementarer Form, denn vorgelegtes Thiosulfat wurde nur in unbedeutendem Maße verbraucht, auch erschien nur im Anfang violette Dämpfe.

Alle diese Jodide hatten also im Maximum pro ionisierbares Jodatom 1 Mol. J, angelagert. Nur das Flavosalz hatte deren zwei aufgenommen. Die helle Farbe des Croceo-Polyjodides unterschied dies von den übrigen Verbindungen.

#### Stabilitätsbestimmung durch Verteilungsversuche.

Je geringer die Stabilität eines Polyjodides ist, je größer also die Tension des in ihm enthaltenen Jods ist, um so größere Mengen von Jod müssen durch Schwefelkohlenstoff aus ihm herausgelöst werden. Behandelt man alle Polyjodide unter sonst gleichen Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff, so muß sich aus der Reihenfolge der von diesem aufgenommenen Jodmengen die Reihenfolge der Haftfestigkeit des Jods in den Polyjodiden ergeben. Diese wurde ermittelt. Gleichzeitig wurde aber der Wert dieser Versuche dadurch erweitert, daß durch stets erneutes Ausschütteln der extrahierten Substanzen mit Schwefelkohlenstoff und fortlaufende Bestimmung der von diesem aufgenommenen Mengen nach Knickpunkten in der Kurve der Jodabgabefähigkeit gesucht wurde. Treten solche auf, so entsprechen die Bodenkörper bestimmten Abbauprodukten.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß einige Gramme der Polyjodide in Stöpselflaschen mit je 100 ccm Schwefelkohlenstoff je 4 Stdn. geschüttelt wurden. Versuche zeigten, daß hierbei das Gleichgewicht der Jodauflösung erreicht war. Hierauf wurden 50 ccm des Schwefelkohlenstoffs herauspipettiert, und in je 10 ccm desselben durch Titration mit Thiosulfat das Jod bestimmt. Zu den verbleibenden 50 ccm samt dem restlichen Bodenkörper wurden dann abermals 500 ccm neuer Schwefelkohlenstoff zugesetzt, wiederum geschüttelt, dann 50 ccm abpipettiert und davon wieder 10 ccm titriert. Dies Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich eine Übersicht über das Verhalten der Polyjodide ergeben hatte.

Ein besonderer Versuch zeigte, daß die Ammoniak-Abgabe beim Schütteln der angewandten Ammoniakate mit Schwefelkohlenstoff so gering war, daß sie vernachlässigt werden konnte. Die beste Übersicht über die Resultate ergibt sich, wenn man aus den bereits entfernten und den noch im Schwefelkohlenstoff enthaltenen, durch Titration ermittelten Jodmengen den Jodgehalt des Bodenkörpers in Prozenten des ursprünglichen Jodgehalts berechnet. Findet man dabei z. B., daß nach Anwendung der Verbindung  $[Ni(NH_3)_4]J_2, 2J_2$  der Bodenkörper noch 66.6 % des ursprünglichen Jodgehalts besitzt, so heißt dies, daß derselbe zu  $[Ni(NH_3)_4]J_2, J_2$  abgebaut worden ist. Mehrfach wurden zum Schluß die so erhaltenen Resultate noch durch direkte Analyse des Bodenkörpers geprüft und immer weitgehend bestätigt.

Unter Anwendung der Pentajodide von Ammoniakaten zweiwertiger Metalle zeigte sich, daß die Haftfestigkeit des Jods mit steigendem Atomvolumen des Metalles steigt, woraus sich schließen läßt, daß in diesen das Jod ausschließlich anionisch komplex gebunden ist. Die Nickelverbindung konnte sehr leicht bis zur völligen Jodfreiheit abgebaut werden, wobei sich als Zwischenstufe  $[Ni(NH_3)_4]J_2, J_2$  deutlich bemerkbar machte. Die Cadmiumverbindung gab viel schwerer Jod ab, die Versuche führten bei achtmaliger Anwendung neuer Mengen von Schwefelkohlenstoff noch nicht einmal bis zur Stufe  $[Cd(NH_3)_4]J_2, J_2$ , die Zinkverbindung hatte nach zwölfmaligem Ausschütteln erst 2.7 % Jod verloren.

$[Co(NH_3)_4(CO_3)]J, J_2$  hält das Polyjodidjod ebenfalls sehr fest, während  $[Co(NH_3)_4(No_2)_2]J, J_2$  sein Polyjodidjod mit mittlerer Geschwindigkeit verliert.  $[Co(NH_3)_6]J_2, 3J_2$  gibt sein gesamtes Jod äußerst leicht ab, obgleich es jodreicher ist als die andern. Überhaupt erfolgt bei den untersuchten Substanzen die gesamte Jod-Abgabe um so leichter, je reicher an Jod sie zu werden vermögen. Ob hierin mehr als ein Zufall zu sehen ist, könnten erst weitere Versuche lehren.

Im folgenden wird das Zahlenmaterial für einige der angestellten Versuche gegeben. Die Zahl der verbrauchten ccm Thiosulfat bezieht

sich immer auf je 10 ccm Schwefelkohlenstoff-Lösung, wie oben auseinandergesetzt.

Nickelsalz. — Angewandt: 2.6594 g Salz von 84.65 % Jodgehalt.

Ausschüttelung Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Verbr. ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	6.75	3.45	3.15	3.15	2.80	2.15	1.70	0.85	0.55
Im Bodenkörper, noch % d.									

ursprüngl. Jodgehalts 64.8 64.5 57.0 48.9 42.6 38.7 33.2 33.2 34.9

Der Abbau zu  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, \text{J}_2$  erfolgt also bereits beim ersten Ausschütteln. Während des zweiten erfolgt kein weiterer Abbau, da die in Lösung befindliche Jodmenge noch größer ist, als der Jod-Tension des ersten Abbauproduktes,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, \text{J}_2$ , entspricht. Vermindert sich diese durch Verdünnung, so tritt weiter Abbau ein, der in wenigen Stationen zum polyjodid-freien Jodid führt.

Cadmiumsalz. — Angewandt: 11.4406 g Sbst. mit einem Jodgehalt von 74.45 %.

Ausschüttelung Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Verbr. ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	8.75	8.28	6.95	7.18	7.07	6.95	6.45	5.60
Im Bodenkörper, noch % des								

ursprüngl. Jodgehalts 88.0 82.7 78.8 73.7 69.0 64.3 60.2 57.0

Hier nimmt der Jodgehalt der Schwefelkohlenstoff-Lösung zuerst ab, bleibt dann aber von Versuch 3 bis Versuch 6 ziemlich konstant, um weiterhin nach Entfernung von etwa einem Jodmolekül zu sinken. Es scheint hier auch die Jodierungsstufe  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, \text{J}_2$  hervorzutreten; leider konnten die Versuche nicht weiter verfolgt werden, weil nunmehr eine kontinuierliche Gasentwicklung in der Lösung begann, vielleicht verursacht durch Einwirkung des Jods auf Ammoniak. Vielleicht ist auch Versuch 8 bereits durch diese Erscheinung getrübt. Warum dieselbe bei höherer Jod-Konzentration noch ausblieb und auch bei andern Verbindungen nicht bemerkbar wurde, ist unklar.

Zinksalz. — 9.5416 g Sbst. mit Jodgehalt von 81.18 % kamen zur Anwendung.

Ausschüttelung Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Verbr. ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	4.54	2.27	1.27	0.96	1.12	0.90	1.10	0.75	0.85	0.85	0.85	0.95

Im Bodenkörper noch % d. ursprüngl. Jodg. 93.3 98.2 93.0 92.4 91.4 91.0 90.0 89.7 89.0 88.4 87.7 86.9

Der Jodverlust ist hier also, im Gegensatz zu den vorigen Verbindungen, von der zweiten Ausschüttung an ganz unbedeutend.

Carbonato tetramin-kobaltit-trijodid. — Angewandt wurden 5.0553 g Sbst. mit 67.12 % Jod.

Ausschüttelung Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Verbr. ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2.02	1.40	1.30	1.10	1.0	0.95	0.75
Im Bodenkörper noch % des ursprüngl. Jodgehalts	93.1	91.7	89.7	89.1	86.6	85.1	84.1

Hier zeigte z. B. eine direkte Analyse des Bodenkörpers nach dem 7. Versuch einen Jodgehalt von 62.5 %, während sich nach obiger Berechnung ein solcher von 63.2 % ergibt. Das Monojodid enthält nur 40.0 % Jod, der Abbau erfolgt hier also nur schwierig.

Dinitro-tetrammin-kobalti-trijodid (Flavosalz). — Angewandt wurden 4.1082 g Sbst. mit 64.90 % Jod.

Ausschüttelung Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Verbr. ccm $\text{^{\text{m}}}_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . . .	5.45	5.5	5.5	5.05	3.5	2.05	1.1
Im Bodenkörper noch % des urspr.							
sprüngl. Jodgehalts . . .	76.1	64.0	52.0	41.9	36.9	34.8	34.4

Hier ist schon durch das erste Ausschütteln fast ein Atom Jod entfernt worden, das zweite ist bei der 6. Ausschüttelung entfernt. Eine Analyse des Rückstandes zeigte Übereinstimmung mit dem aus der Berechnung der Ausschüttelung erfolgten Resultat: Der Rückstand der 7. Ausschüttelung enthielt noch 37.4 % Jod, während er bei einem Jodgehalt von 33.33 % der ursprünglichen noch 36.7 % hätte enthalten sollen.

Hexammino-kobalti-polyjodid. — Angewandte Substanz: 3.6508 g mit 86.04 % Jod.

Ausschüttelung Nr.	1	2
Verbr. ccm $\text{^{\text{m}}}_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . . . . . . . . . . . . . . . . . .	15.4	7.9
Im Bodenkörp. noch % des ursprüngl. Jodgehalts . . . .	44.0	43.2

Schon die erste Ausschüttelung entfernt also mehr als zwei von den drei angelagerten Jodmolekülen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

---

#### 46. Fritz Ephraim und Paul Mosimann: Wismut und Quecksilberjodid-Verbindungen von Ammoniakaten.

(3. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit.)

(Eingegangen am 29. November 1920.)

Auch diese Abhandlung ist eine experimentelle Ergänzung zur ersten Mitteilung über Löslichkeit.

Die folgenden Verbindungen wurden dargestellt, indem Lösungen eines Wismut- bzw. Quecksilbersalzes in überschüssigem Kaliumjodid zur Lösung des Ammoniakates gesetzt wurden. Die dabei entstehenden Verbindungen wurden mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton, dann im Vakuum getrocknet.

#### I. Wismutjodid-Verbindungen.

Diese Verbindungen wurden, im Gegensatz zu den Quecksilberjodid-Verbindungen, nur von den Ammoniakaten des dreiwertigen Kobalts, nicht aber von denjenigen der zweiseitigen Metalle erhalten. Sie entstehen sofort, wenn man die Lösung des Kaliumwismutjodides