

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 $\text{^{\circ}10-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . . .	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 $\text{^{\circ}10-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . . . . . . . . . . . . . . . . . .	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

mit der des Kobaltiakes vereinigt. Alle enthalten ein Molekül  $\text{BiJ}_3$ , nur die Chloropentammin-Verbindung enthält deren zwei.

**Hexamminkobalti-wismutjodid.** Bei der Vereinigung einer Lösung von Hexamminkobaltichlorid mit einer solchen von Kaliumwismutjodid fällt sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen, dunkelroten, zugespitzten Kräställchen bestehend erscheint.

0.7400 g Sbst.: 0.1490 g Bi. — 1.6844 g Sbst.: 0.4109 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . — 0.8921 g Sbst.: 0.1240 g  $\text{CoSO}_4$ . — 1.6844 g Sbst.: 0.2636 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$ . Ber. Bi 18.39, Co 5.21.

Gef. » 20.1, 19.8, » 5.28, 5.95.

Der Jodgehalt wurde stets um mehrere Prozente tiefer als berechnet gefunden, z. B. 61.2 statt 67.8. Vergl. hierüber unten die entsprechende Quecksilberverbindung. Die Verbindung scheint nicht völlig rein, an ihrer Formel dürfte aber kein Zweifel sein.

**Chloropentamminkobalti-wismutjodid,**  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl})]\text{J}_3$ , 2  $\text{BiJ}_3$ .

Die Verbindung fällt sofort als roter, feinpulveriger Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als mikrokristallinisches Pulver erscheint. Er ist sehr voluminos.

0.5764 g Sbst.: 0.1980 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . — 0.7602 g Sbst.: 0.0886 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.6636 g Sbst.: 0.7898 g AgJ.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{BiJ}_3$ . Ber. Bi 25.82, Co 3.66, J 63.03.

Gef. » 27.90, » 4.48, • 64.38.

**Dinitrotetramminkobalti-wismutjodid (Flavosalz),**  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}$ ,  $\text{BiJ}_3$ .

Scheidet sich langsam in flimmernden Krästallen aus; unter dem Mikroskop kantige, rote Säulen von hexagonalem Habitus. Die Ausbeute ist klein, späterhin krystallisiert noch ein inhomogener Anschuß.

0.2852 g Sbst.: 0.0610 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 0.0384 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{BiJ}_4$ , 12  $\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Bi 18.07, Co 5.12.

Gef. » 17.37, » 5.12.

Das Croceosalz erscheint als sofort ausfallendes, mikrokristallinisches Pulver ohne deutlich erkennbare Krästallform. In reinem Zustande kann es nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden, so daß auf eine Analyse verzichtet wurde.

**Carbonatotetramminkobalti-wismutjodid,**  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{J}$ ,  $\text{BiJ}_3$ .

Die Verbindung erscheint sofort als schwere, pulverige Fällung. Unter dem Mikroskop erkennt man rotgelbe kleine Körnchen, die

hier und da Flächen und Spitzen zeigen. Beim Trocknen im Exsiccator zersetzt sich das Salz, daher wurde nur im feuchten Salz das Verhältnis Co:Bi bestimmt und obiger Formel entsprechend gefunden:

Eine feuchte Probe gab: 0.0835 g Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 0.0515 g CoSO<sub>4</sub>.

Molekularquotient Bi:Co: 0.000326:0.000332, d. i. 1:1.

## II. Quecksilberjodid-Verbindungen.

### a) Von Ammoniakaten zweiseitiger Metalle.

#### Nickeljodid-Verbindungen.

- $\alpha)$  [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O.       $\gamma)$  [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub>, 2 HgJ<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O.  
 $\beta)$  [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]J<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>, 8 H<sub>2</sub>O.       $\delta)$  [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]J<sub>2</sub>, 2 HgJ<sub>2</sub>, 8 H<sub>2</sub>O.

Die Verbindungen mit einem Mol. HgJ<sub>2</sub> entstehen bei Überschuß des Nickelsalzes, die mit 2 HgJ<sub>2</sub> bei Überschuß des Quecksilberjodids. Die Tetrammine erhält man, wenn sich nur eine geringe Menge freien Ammoniaks in Lösung befindet, die Hexammine, wenn in starker ammoniakalischer Lösung gearbeitet wird. Erstere sind grünblau, letztere hellviolettt von der Farbe des Nickel-hexamminjodides. Alle Verbindungen sind sehr klein krystallisiert, körnig, zuweilen kleine Sternchen bildend. In konzentrierter Lösung ist die Niederschlagsbildung fast quantitativ, in verdünnter bleiben größere Mengen gelöst.

#### $\alpha)$ Überschuß an Nickelsalz, Lösung schwach ammoniakalisch.

0.7338 g Sbst.: 0.1908 g HgS, 0.2085 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.1686 g Sbst.: 8.2 ccm  $\frac{v}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1784 g Sbst.: 8.2 ccm  $\frac{v}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O. Ber. Hg 22.1. Ni 6.4, NH<sub>3</sub> 7.5.

Gef. » 22.41, » 5.77, » 8.01, 8.28.

Ber für wasserfreies Salz: » 24.0, » 7.0, » 8.2.

Die Analysenzahlen lassen wegen des hohen Molekulargewichts der Substanz die Menge der vorhandenen Wassermoleküle — das Wasser war qualitativ reichlich nachweisbar — nicht genau erkennen. Es ist daher hier, wie bei den folgenden Substanzen möglich, daß der Wassergehalt etwas anders anzusetzen ist.

#### $\beta)$ Überschuß an Nickelsalz, Lösung stark ammoniakalisch.

0.8447 g Sbst.: 0.1894 g HgS, 0.2154 g Ni-Dimethyl-glyoxim, 0.7503 g AgJ. — 0.2482 g Sbst.: 15.3 ccm, 15.4 ccm, 15.3 ccm  $\frac{v}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]J<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>, 8 H<sub>2</sub>O. Ber. Hg 19.8, Ni 5.8, J 50.2, NH<sub>3</sub> 10.1.

Gef. » 19.33, » 5.18, » 50.28, 10.5.

#### $\gamma)$ Überschuß an Quecksilbersalz, Lösung schwach ammoniakalisch.

1.7428 g Sbst.: 0.5946 g HgJ. — 0.5970 g Sbst.: 0.0760 g NiSO<sub>4</sub>. — 0.4374 g Sbst.: 14.7 ccm  $\frac{v}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub>, 2 HgJ<sub>2</sub>. Ber. Hg 31.0, Ni 4.6, NH<sub>3</sub> 5.3.

[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]J<sub>2</sub>, 2 HgJ<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O. » » 29.5, » 4.3, » 5.0.

Gef. » 29.41, » 4.83, » 5.72.

δ) Überschuß an Quecksilbersalz, Lösung stark ammoniakalisch.

1.9366 g Sbst.: 0.5750 g HgS, 0.4450 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 1.1110 g Sbst.: 1.0243 g AgJ. — 0.2998 g Sbst.: 13.7, 14 l, 18.7 ccm  $\text{"/}_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$ , 2 HgJ<sub>2</sub>, 8 H<sub>2</sub>O.

Ber. Hg 26.7, Ni 3.8, J 50.7, NH<sub>3</sub> 6.8

Gef. > 25.69, > 4.06, > 49.84, > 7.8—8.0.

### Zinkjodid-Verbindung, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{HgJ}_4$ .

Diese Verbindung entsteht beim Versetzen einer Lösung von Zinksulfat in Ammoniak mit einer Lösung von K<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>, gleichgültig ob das Zink- oder Quecksilbersalz im Überschuß ist. Auch macht es keinen großen Unterschied, ob das Ammoniak konzentriert oder verdünnt angewandt wird. In allzu starkem Ammoniak scheidet sich übrigens nicht die Verbindung, sondern nur K<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub> ab. Sonst erhält man beim Vermischen sofort das Doppeljodid als weißen oder schwach gelben krystallinischen Niederschlag, der nicht quantitativ ausfällt. Unter dem Mikroskop erkennt man scharf ausgebildete, stark diamantglänzende Krystalle, die wahrscheinlich regulär sind und aus Oktaedern und Würfeln, häufig auch aus Krystallen von dreieckigem Umriß bestehen.

α) Aus schwach ammoniakalischer Lösung: 0.9962 g Sbst.: 0.2014 g Zn(NH<sub>3</sub>)PO<sub>4</sub>, 0.2798 g HgS. — 0.8204 g Sbst.: 0.8784 g AgJ. — 0.3425 g Sbst.: 13.6 ccm  $\text{"/}_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3408 g Sbst.: 14.0 ccm  $\text{"/}_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ .

β) Aus stark ammoniakalischer Lösung: 0.9830 g Sbst.: 0.2865 g HgS. — 0.6262 g Sbst.: 0.6565 g AgJ. — 1.0544 g Sbst.: 50.0 ccm  $\text{"/}_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{HgJ}_4$ . Ber. Zn 7.7, Hg 23.8, J 60.4, NH<sub>3</sub> 8.1.

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{HgJ}_4$ , 2 H<sub>2</sub>O. » 7.4, » 22.9, » 57.9, » 7.7.

Gef. Zn 7.4, Hg 24.21 (α), 25.12 (β), J 57.87 (α), 56.67 (β), NH<sub>3</sub> 6.7 (α), 6.99, 6.76 (α), 8.08 (β).

### Cadmium-Verbindungen,

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{HgJ}_4$ , 4 H<sub>2</sub>O und  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{HgJ}_4$ , 6 H<sub>2</sub>O

In ammoniak-armer Lösung entsteht die erste, in ammoniak-reicher die zweite der beiden Verbindungen. Die Analyse der letzteren zeigt, daß immer noch eine kleine Menge Ammoniak durch Wasser ersetzt ist, während die erste umgekehrt etwas Ammoniak an Stelle von Wasser hat. Die Verbindungen entstehen, gleichgültig ob das Cadmium- oder das Quecksilbersalz im Überschuß angewandt wird. Sie sind ganz schwach gelblich, krystallinisch, unter dem Mikroskop undeutliche Körnchen oder Blättchen. Die Mutterlauge ist auch bei Quecksilber-Überschuß nicht frei von Cadmium.

α) Lösung schwach ammoniakalisch. 0.5812 g Sbst.: 0.1282 g CdSO<sub>4</sub>. — 1.3080 g Sbst.: 1.2934 g AgJ. — 0.3386 g Sbst.: 15.6 ccm  $\text{"/}_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2542 g Sbst.: 12.0 ccm  $\text{"/}_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3208 g Sbst.: 14.5 ccm  $\text{"/}_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{HgJ}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cd 11.7, J 52.9,  $\text{NH}_3$  7.4.

Gef. > 11.9, > 53.45, > 7.84, 8.04, 7.68.

β) Lösung stark ammoniakalich. 0.7002 g Sbst.: 0.1444 g  $\text{CdSO}_4$ . — 0.6898 g Sbst.: 0.6464 g  $\text{AgJ}$ . — 0.2123 g Sbst.: 11.4 ccm  $^{1/10}\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{HgJ}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cd 10.9, J 49.3,  $\text{NH}_3$  9.9.

Gef. > 11.12, > 49.87, > 9.14.

Zwei Kupfertetramminsalze von ähnl. chem. Typus wie die beiden Nickeltetramminsalze, jedoch wasserfrei, sind bereits von verschiedenen Autoren beschrieben worden. Sie nehmen, wie wir fanden, in einer Ammoniak-Atmosphäre noch Ammoniak auf, verlieren dasselbe aber schnell wieder an der Luft. Ein Silbersalz scheint zu entstehen, ist jedoch sehr unbeständig und konnte nicht zur Analyse gebracht werden. Vom Kobalt wurde nur ein stark basisches Salz erhalten. Magnesium- und Mangansalze in ammoniakalischer, Ammoniumsalz enthaltender Lösung, gaben keine Fällungen mit  $\text{K}_3\text{HgJ}_4$ .

### b) Von Kobaltiaken.

Carbonatotetramminkobalti-quecksilberjodid,

$[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}(\text{CO}_3)\text{J}]_2 \cdot \text{HgJ}_2$ .

Die wäßrige Mischung der Lösungen von Kaliumquecksilberjodid und Carbonatotetramminnitrat gibt keine Fällung, sondern zersetzt sich mit der Zeit. Auf Zusatz von Alkohol erscheint jedoch im Laufe einiger Stunden eine blaurote, körnige Fällung. Unter dem Mikroskop erkennt man rote, langgezogene Rhomben, die sternförmig verwachsen sind.

0.5538 g Sbst.: 0.1234 g  $\text{HgS}$ . — 0.2777 g Sbst.: 0.0816 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.7780 g Sbst.: 0.0647 g  $\text{CO}_3$ .

$[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}(\text{CO}_3)\text{J}]_2 \cdot \text{HgJ}_2$ . Ber. Hg 18.49, Co 10.90,  $\text{CO}_3$  11.09.

Gef. > 18.93, > 11.18, > 11.48.

Dinitrotetramminkobalti-quecksilberjodid, Flavosalz,

$[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}(\text{NO}_3)_2\text{J}]_2 \cdot \text{HgJ}_2$ .

Erst nach einiger Zeit, jedoch ohne Alkoholzusatz, erscheinen glänzend braune Krystalle, die unter dem Mikroskop kleine gedrunge Neadeln zeigen. Sie sind zu Sternchen und Büscheln verwachsen.

0.9720 g Sbst.: 0.2042 g  $\text{HgS}$ . — 0.4292 g Sbst.: 0.1157 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}(\text{NO}_3)_2\text{J}]_2 \cdot \text{HgJ}_2$ . Ber. Hg 17.49, Co 10.29.

Gef. > 18.11, > 10.25.

Croceosalz. — Nach zwei Stunden erschien dasselbe in feinen, gelben Körnchen. Unter dem Mikroskop prächtig ausgebildete Oktaeder von der gewöhnlichen Farbe der Croceosalze. Da die Zusammensetzung der des Flavosalzes jedenfalls analog ist, so wurde auf eine Analyse verzichtet.

Ein Purpureosalz wurde bereits von Jörgensen<sup>1)</sup> beschrieben; es hat die Formel  $[Co(NH_3)_5Cl]J_2$ ,  $HgJ_2$ .

Hexamminkobalti-quecksilberjodid,  $[Co(NH_3)_6]J_2$ ,  $HgJ_2$ . Versetzt man eine Lösung von Luteokobaltchlorid mit Kaliumquecksilberjodid, so tritt nur allmählich Fällung ein. Man filtriert die ersten Portionen ab und läßt über Nacht stehen, wobei sich eine große Menge der Doppelverbindung in ziemlich großen, feldspatförmigen Krystallen abscheidet. Dieselben sind rotbraun, glänzend, ihr Pulver gelbbraun.

0.6984 g Sbst.: 0.1604 g HgS. — 0.6646 g Sbst.: 0.0924 g  $CoSO_4$ . — 0.5528 g Sbst.: 0.1010 g  $CoSO_4$ .

$[Co(NH_3)_6]J_2, HgJ_2$ . Ber. Co 5.92, Hg 20.14.

Gef. » 5.29, 6.95, » 19.80.

Auch hier, wie bei der Wismutverbindung, wurde der Jodgehalt um mehrere Prozent zu tief gefunden. Dieser Fehler war nicht etwa davon verursacht, daß ein Teil des Jodes durch Chlor ersetzt war; er rührte vielmehr davon her, daß Jodsilber-Bestimmungen bei Gegenwart von Quecksilbersalzen stets zu tief ausfallen, infolge Vorliegens einer löslichen Komplexverbindung. Entfernung des Quecksilbers ohne gleichzeitige Schädigung des Jodes läßt sich hier schwer ausführen.

#### Anhang.

Hexamminkobalti-ferrocyanid,  $[Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_2$ . — Ferrocyanalkalium gibt in einer Lösung von Luteokobaltchlorid sofort eine moireartig glänzende Fällung. Bei längerem Aufbewahren in der Flüssigkeit wird sie mißfarbig, und es setzt sich ein pulvriger Niederschlag ab. Sie ist daher bald abzufiltrieren und auf Ton zu trocknen. Ihre Farbe ist gelbbraun.

0.6890 g Sbst.: 0.1222 g  $Fe_2O_3$ , 0.1219 g Co.

$[Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_2$ . Ber. Fe 13.08, Co 18.44.

Gef. » 12.40, » 17.69.

Daß sowohl Eisen wie Kobalt etwas zu niedrig gefunden wurden, röhrt von einem geringen Wassergehalt der Substanz her.

Mit Purpureokobaltchlorid, den beiden Dinitrotetrammin-kobaltiverbindungen, sowie mit Carbonatotetrammin-kobaltisalz gibt Kaliumferrocyanid erst nach einiger Zeit kolloidale Trübungen und nach Stunden Niederschläge, die als Folge von Zersetzung auftreten. Auch rotes Blutaugensalz gibt nur mit Luteosalz ein bereits von Braun<sup>2)</sup> beschriebenes, schwerlösliches Umsetzungsprodukt, während es mit den anderen genannten Kobaltiaiken keine Niederschläge erzeugt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 18, 228 [1878].

<sup>2)</sup> A. 125, 182 [1863].