

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-kobalttri-jodid (Flavosalz). — Angewandt wurden 4.1082 g Sbst. mit 64.90 % Jod.

Ausschüttelung Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Verbr. cem $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. . .	5.45	5.5	5.5	5.05	3.5	2.05	1.1
Im Bodenkörper noch % des ursprüngl. 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-kobalttri-polyjodid. — Angewandte Substanz: 3.6508 g mit 86.04 % Jod.

Ausschüttelung Nr.	1	2
Verbr. cem $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	15.4	7.9
Im Bodenkörper 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 zweiwertigen Metalle erhalten. Sie entstehen sofort, wenn man die Lösung des Kaliumwismutjodides

mit der des Kobaltiaques vereinigt. Alle enthalten ein Molekül 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 Kryställchen bestehend erscheint.

0.7400 g Sbst.: 0.1490 g Bi. — 1.6844 g Sbst.: 0.4109 g Bi_2S_3 . — 0.8921 g Sbst.: 0.1240 g CoSO_4 . — 1.6844 g Sbst.: 0.2636 g 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 67.3. Vergl. hierüber unten die entsprechende Quecksilberverbindung. Die Verbindung scheint nicht völlig rein, an ihrer Formel dürfte aber kein Zweifel sein.

Chloropentamminkobalti-wismutjodid,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl})]\text{J}_2, 2 \text{BiJ}_3$.

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

0.5764 g Sbst.: 0.1980 g Bi_2S_3 . — 0.7602 g Sbst.: 0.0886 g CoSO_4 . — 0.6636 g Sbst.: 0.7898 g AgJ .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Bi}_2\text{J}_8$. Ber. Bi 25.82, Co 3.66, J 63.03.

Gef. » 27.90, » 4.43, » 64.33.

Dinitrotetramminkobalti-wismutjodid (Flavosalz),

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

Scheidet sich langsam in flimmernden Krystallen 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 Bi_2S_3 , 0.0384 g 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 Krystallform. 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_2S_3 , 0.0515 g CoSO_4 .

Molekularquotient Bi:Co: 0.000826:0.000332, d. i. 1:1.

II. Quecksilberjodid-Verbindungen.

a) Von Ammoniakaten zweiwertiger Metalle.

Nickeljodid-Verbindungen.

α) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, \text{HgJ}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$. γ) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 2 \text{HgJ}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.

β) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2, \text{HgJ}_2, 8 \text{H}_2\text{O}$. δ) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2, 2 \text{HgJ}_2, 8 \text{H}_2\text{O}$.

Die Verbindungen mit einem Mol. HgJ_2 entstehen bei Überschuß des Nickelsalzes, die mit 2 HgJ_2 bei Überschuß des Quecksilberjodids. Die Tetrammine erhält man, wenn sich nur eine geringe Menge freien Ammoniaks in Lösung befindet, die Hexammine, wenn in stärker ammoniakalischer Lösung gearbeitet wird. Erstere sind grünblau, letztere hellviolett 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.

α) 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 $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.1784 g Sbst.: 8.2 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, \text{HgJ}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Hg 22.1, Ni 6.4, NH_3 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.

β) 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 $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2, \text{HgJ}_2, 8 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Hg 19.8, Ni 5.8, J 50.2, NH_3 10.1.

Gef. » 19.33, » 5.18, » 50.28, 10.5.

γ) Überschuß an Quecksilbersalz, Lösung schwach ammoniakalisch.

1.7428 g Sbst.: 0.5946 g HgJ_2 . — 0.5970 g Sbst.: 0.0760 g NiSO_4 . — 0.4374 g Sbst.: 14.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 2 \text{HgJ}_2$. Ber. Hg 31.0, Ni 4.6, NH_3 5.3.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2, 2 \text{HgJ}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$. » » 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, 14.1, 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

[Ni(NH₃)₆]J₂, 2 Hg J₂, 8 H₂O.

Ber. Hg 26.7, Ni 3.8, J 50.7, NH₃ 6.8

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

Zinkjodid-Verbindung, [Zn(NH₃)₄]HgJ₄.

Diese Verbindung entsteht beim Versetzen einer Lösung von Zinksulfat in Ammoniak mit einer Lösung von K₂HgJ₄, 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 K₂HgJ₄ 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(NH₄)PO₄, 0.2798 g HgS. — 0.8204 g Sbst.: 0.8784 g AgJ. — 0.3425 g Sbst.: 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.3408 g Sbst.: 14.0 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

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 $\frac{1}{10}$ H₂SO₄.

[Zn(NH₃)₄]HgJ₄. Ber. Zn 7.7, Hg 23.8, J 60.4, NH₃ 8.1.

[Zn(NH₃)₄]HgJ₄, 2 H₂O. » » 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),

NH₃ 6.76, 6.99, 6.76 (α), 8.08 (β).

Cadmium-Verbindungen,

[Cd(NH₃)₄]HgJ₄, 4 H₂O und [Cd(NH₃)₆]HgJ₄, 6 H₂O

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 CdSO₄. — 1.3080 g Sbst.: 1.2934 g AgJ. — 0.3386 g Sbst.: 15.6 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.2542 g Sbst.: 12.0 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.3208 g Sbst.: 14.5 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{HgJ}_4, 4 \text{ H}_2\text{O}$. Ber. Cd 11.7, J 52.9, NH_3 7.4.

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

β) Lösung stark ammoniakalisch. 0.7002 g Sbst.: 0.1444 g CdSO_4 . — 0.6898 g Sbst.: 0.6464 g AgJ . — 0.2123 g Sbst.: 11.4 ccm $\frac{1}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

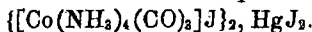
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{HgJ}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$. Ber. Cd 10.9, J 49.3, NH_3 9.9.

Gef. » 11.12, » 49.87, » 9.14.

Zwei Kupfertetramminalsalze von ähnlichem Typus wie die beiden Nickeltetramminalsalze, 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 K_2HgJ_4 .

b) Von Kobaltiakten.

Carbonatotetramminkobalti-quecksilberjodid,



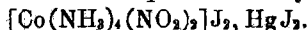
Die wäßrige Mischung der Lösungen von Kaliumquecksilberjodid und Carbonatotetramminnitrat gibt keine Fällung, sondern zersetzt sich mit der Zeit. Auf Zusatz von Alkohol erscheint jedoch im Laufe einiger Stunden eine blaurote, körnige Fällung. Unter dem Mikroskop erkennt man rote, langgezogene Rhomben,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

0.5538 g Sbst.: 0.1234 g HgS . — 0.2777 g Sbst.: 0.0816 g CoSO_4 . — 0.7780 g Sbst.: 0.0647 g CO_2 .

$\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_2)\text{J}]\}_2, \text{HgJ}_2$. Ber. Hg 18.49, Co 10.90, CO_2 11.09.

Gef. » 18.93, » 11.18, » 11.48.

Dinitrotetramminkobalti-quecksilberjodid, Flavosalz,



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

0.9720 g Sbst.: 0.2042 g HgS . — 0.4292 g Sbst.: 0.1157 g CoSO_4 .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}_2, \text{HgJ}_2$. 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 Jörgensen¹⁾ beschrieben; es hat die Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{J}_2$, HgJ_2 .

Hexamminkobalt-quecksilberjodid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$, 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 .

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

Hexamminkobalt-ferrocyanid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. — Ferrocyankalium 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 pulveriger 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.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Ber. Fe 13.08, Co 18.44.

Gef. » 12.40, » 17.69.

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

Mit Purpureokobaltchlorid, den beiden Dinitrotetrammin-kobaltverbindungen, sowie mit Carbonatotetrammin-kobaltisalz gibt Kaliumferrocyanid erst nach einiger Zeit kolloidale Trübungen und nach Stunden Niederschläge, die als Folge von Zersetzungen auftreten. Auch rotes Blutlaugensalz gibt nur mit Luteosalz ein bereits von Braun²⁾ beschriebenes, schwerlösliches Umsetzungsprodukt, während es mit den anderen genannten Kobaltianen keine Niederschläge erzeugt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ J. pr. [2] 18, 228 [1878].

²⁾ A. 125, 182 [1863].