

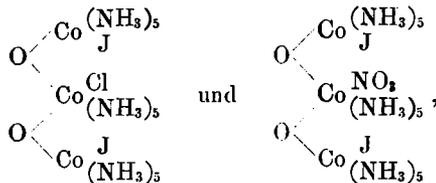
in derselben Weise behandelt. Dabei haben wir die Beobachtung gemacht, daß bei der Carbinolbase, die aus 12 Monate alten<sup>1)</sup> Eisendoppelsalz-Präparaten stammte, im Destillationsrückstande ein schön krystallinischer Körper in geringer Menge sich gebildet hatte.

### 502. A. Werner: Über Jodopentamminkobaltisalze,



(Eingegangen am 11. August 1908.)

J. Sand und G. Böckmann<sup>2)</sup> haben vor einiger Zeit neue Kobaltiakverbindungen beschrieben, die sie durch Einwirkung von Jod auf die schwarzen Nitrosopentamminkobaltsalze erhalten haben und als mehrkernige Kobaltiake auffassen. Sie nehmen in den neuen Verbindungen folgende komplexen Radikale an:



in denen zwei Kobaltatome die Koordinationszahl sieben und ein Kobaltatom die Koordinationszahl acht hat. Diese Formeln waren auf Grund des über die Konstitution der Kobaltiake bekannten Tatsachenmaterials sehr unwahrscheinlich und hätten, wenn sie richtig gewesen wären, eine tiefgreifende Änderung in unseren heutigen Anschauungen über die Konstitution und die räumlichen Isomerieverhältnisse der Koordinationsverbindungen des Kobalts verlangt. Ferner nehmen die beiden Autoren an, daß die Brückensauerstoffe in obigen Formeln die Fähigkeit haben, zwei Nebervalenzen zu betätigen, z. B. zwei Moleküle einbasischer Säuren zu addieren, was im Widerspruch mit dem bei den Hydroxo- und Ol-Metallsalzen festgestellten Verhalten des Sauerstoffs steht, der koordinativ höchstens dreiwertig sein, also im Maximum mit drei anderen Atomen in Bindung stehen kann.

<sup>1)</sup> Die alten Eisenpräparate zeigen an den Oberflächen farblose Krystalle, welche sich erst mit der Zeit gebildet haben. Bei neuen Präparaten konnten diese Beobachtungen, auf die wir zurückkommen werden, nicht gemacht werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 4497 [1907].

Diese Widersprüche und der Wunsch, diese eigenartigen neuen mehrkernigen Kobaltiake zu einer der zahlreichen mehrkernigen Kobaltiakreihen, die ich in den letzten Jahren untersucht habe, in Beziehung zu bringen, haben mich veranlaßt, die betreffende Verbindungsreihe etwas eingehender zu untersuchen. Über die Resultate dieser Untersuchung wird im Folgenden berichtet.

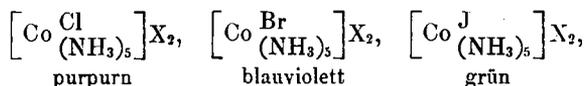
Es hat sich ergeben, daß die neue grüne Kobaltiakreihe nicht zu den mehrkernigen Verbindungen gehört, sondern die bis jetzt unbekannte Jodopentamminkobaltreihe ist.

Schon Sand und Böckmann war es aufgefallen, daß die Zusammensetzung ihres Jodids derjenigen von Jodopentamminkobaltjodid entspricht. Die Möglichkeit, daß Jodopentamminalsze vorlägen, verwarfen sie jedoch und zwar mit folgender, wörtlich wiedergegebenen Begründung: »Da aber das untersuchte Jodid so ganz und gar nicht die Farbe der Purpureokobaltsalze zeigt, so war diese Auffassung von vornherein unwahrscheinlich; in der Tat ergab eine eingehende Untersuchung des Salzes sofort, daß es neben Jod noch beträchtliche Mengen Chlor enthält.«

J. Sand und G. Böckmann haben sich durch diesen Chlorgehalt, der nur darauf zurückzuführen ist, daß sie keine reine Verbindung in Händen hatten, irreführen lassen. Daß dies der Fall ist, haben wir zuerst an dem aus schwarzem Nitrosopentamminkobaltnitrat durch Einwirkung von Jod entstehenden Produkte erkannt. Diese Verbindung, die nach der Darstellung kein Chlor enthalten kann, dagegen nach J. Sand und G. Böckmann eine nichtionisierbare Nitratgruppe enthält, erwies sich als ein Gemisch von viel Jodopentamminnitrat mit kleinen Mengen von Xanthonitrat. Durch noch so häufiges Umfällen ist eine durchgreifende Reinigung nicht zu erzielen, dagegen gelangt man zu analysenreinen Verbindungen, wenn das Nitrat zunächst in das fast unlösliche Bichromat übergeführt und letzteres in die anderen Salze umgewandelt wird. Durch mehrmalige Reinigung über das Chromat kann man auch ziemlich unreine Produkte in analysenreine Salze überführen. Wie im experimentellen Teil gezeigt wird, stimmen die Analysenzahlen vollkommen mit den für Jodopentamminalsze  $\left[ \text{Co}^{\text{J}}_{(\text{NH}_3)_5} \right] \text{X}_2$  geforderten überein. Dargestellt wurden das Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat und Bichromat, die sämtlich wasserfrei sind.

Ein weiterer Beweis dafür, daß Jodopentamminalsze vorliegen, ergab sich durch Untersuchung der beim Umsatz des Nitrats mit Silbernitrat entstehenden Verbindung, die sich als Aquopentamminkobaltnitrat erwies, und aus der auch Aquopentamminkobaltnitrat dargestellt

wurde. Nachdem auf diesem Wege die Natur der neuen Salzreihe klargelegt war, erschien es unter Berücksichtigung ihrer immerhin auffallenden Farbe wünschenswert, die Jodopentamminkobaltsalze auf einfachere und für ihre Beziehungen zu anderen Pentamminsalzen charakteristischere Weise darzustellen. Dies ist denn auch überraschend leicht auf dem nächstliegenden Wege möglich gewesen. Ich habe gefunden, daß sich Aquopentamminkobaltjodid,  $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{J}_3$ , durch Erhitzen auf  $80^\circ$  glatt entwässern läßt. Hierbei entsteht ein braunes, schwerlösliches Produkt, welches durch Verreiben mit Ammoniumnitrat in sehr guter Ausbeute grünes Jodopentamminkobaltnitrat, vollkommen identisch mit dem nach den früheren Methoden erhaltenen, gibt. Hiernach besteht kein Zweifel mehr, daß die untersuchten Salze der bis jetzt unbekannteren Jodopentamminreihe angehören. Die Halogenopentamminkobaltsalze zeigen somit folgende Abstufungen in der Farbe:



und es wird interessant sein, durch Bestimmung der Absorptionsspektren genau festzustellen, in welcher Weise diese Farbenverschiebung zustande kommt.

#### Experimenteller Teil.

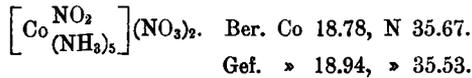
Sämtliches für die nachfolgenden Versuche verwendete Material wurde genau nach der Vorschrift von J. Sand und G. Böckmann, durch Einwirkung von Jod auf Nitrosopentamminkobaltnitrat, dargestellt. Das auf diesem Wege gewonnene Rohprodukt stellte ein gelblich-grünes Pulver dar. Da wir durch zweimaliges Aufkochen mit 20-proz. Salpetersäure keine reine Verbindung gewinnen konnten, wurden zunächst einige Versuche zur Isolierung einzelner Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch durchgeführt.

##### a) Isolierung von Xanthosalz.

200 g des Rohprodukts wurden mit einem Gemisch von 1200 ccm heißem Wasser und 140 ccm konzentrierter Essigsäure übergossen, unter stetem Umrühren in einer Porzellanschale erhitzt und etwa 5 Minuten im Kochen erhalten. Unter starker Jodentwicklung entstand eine braunrote Lösung, welche vom ungelösten Rückstand abfiltriert wurde. Sie schied langsam glänzende, braungelbe Täfelchen und Blättchen ab, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Ausbeute 60 g.

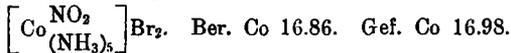
Beim Umkrystallisieren dieses Salzes wurde beobachtet, daß sich schon beim Übergießen mit heißem Wasser Jod entwickelte, so daß es jedenfalls noch mechanisch mit Jod verunreinigt war. Zur Reinigung wurde es aus wäßriger Lösung mit konzentrierter Salpetersäure umgefällt. Das so gewonnene, orange-gelb gefärbte Salz, dem immer noch etwas Jod anhaftete, wurde durch Waschen mit Alkohol und Äther von diesem befreit, und zur Analyse das jodfreie Salz aus heißem, essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Es wurden glänzende, braungelbe Blättchen erhalten, die, wie die Analyse erwies, aus Xanthonitrat bestanden.

0.1552 g Sbst.: 0.0773 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1205 g Sbst.: 39.8 ccm N (26°, 727 mm).



Ein Teil des Xanthonitrats wurde durch zweimaliges Umfällen mit Bromkalium in das Bromid umgewandelt.

0.1046 g Sbst.: 0.0467 g  $\text{CoSO}_4$ .



Hierdurch ist bewiesen, daß das Rohprodukt neben dem grünen Salz noch Xanthosalz enthält. Da sich dieses vom grünen Salze nur außerordentlich schwer vollständig trennen läßt, sind J. Sand und G. Böckmann in Bezug auf die Zusammensetzung des von ihnen beschriebenen Nitrats getäuscht worden. Nach vielen mühsamen Versuchen ist uns die Reindarstellung des grünen Salzes auf folgende Weise gelungen.

#### b) Zerlegung des Rohprodukts in Fraktionen.

300 g des gelbgrünen Rohprodukts wurden in Portionen zu 50 g mit je 150 ccm konzentrierter Salpetersäure zweimal gut verrieben, dann scharf abgesaugt und mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Das gewonnene Produkt wurde mit kaltem Wasser geschüttelt, die gebildete Lösung nach einiger Zeit dekantiert, hierauf filtriert und das gelöste Salz durch Zusatz gekühlter konzentrierter Salpetersäure ausgefällt. Der ungelöste Rückstand wurde immer wieder in gleicher Weise behandelt und das Rohprodukt so in 39 Fraktionen zerlegt.

Fraktionen 1—4 waren rotgelb, Fraktionen 5—13 schmutzig braun-gelb, Fraktionen 14—39 grün gefärbt. Fraktion 19 besaß schon eine rein grüne Farbe, und die Analysen der Stichproben der grünen Fraktionen ergaben folgende, ziemlich gut übereinstimmende Resultate:

Frakt. 23, 0.1010 g Sbst.: 0.0411 g  $\text{CoSO}_4$ , 15.48 % Co. — Frakt. 29, 0.1333 g Sbst.: 0.0541 g  $\text{CoSO}_4$ , 15.44 % Co. — Frakt. 30, 31, 0.1569 g Sbst.: 0.0651 g  $\text{CoSO}_4$ , 15.78 % Co. — 0.1051 g Sbst.: 0.0437 g  $\text{CoSO}_4$ , 15.82 % Co. — Frakt. 32, 0.1566 g Sbst.: 0.0624 g  $\text{CoSO}_4$ , 15.47 % Co. — Frakt. 23, 0.1345 g Sbst.: 33 ccm N (25°, 719 mm), 26.67 % N. — Frakt. 29, 0.1223 g Sbst.: 29.8 ccm N (22°, 720 mm), 26.71 % N. — Frakt. 23, 0.1313 g Sbst.: 0.0677 g AgJ, 27.87 % J. — Frakt. 29, 0.1488 g Sbst.: 0.0783 g AgJ, 28.50 % J. — Frakt. 30, 31, 5.2213 g Sbst.: 2.6641 g AgJ, 27.58 % J.

Die Analysen entsprechen dem Atomverhältnis:

$$\text{Co} : \text{N} : \text{J} = 1 : 7.27 : 0.83.$$

Um festzustellen, wieviel Säurereste sich in wäßriger Lösung in ionogener Bindung befinden, wurde das grüne Nitrat auf Chlorid und Bromid verarbeitet. Grünes Nitrat von Fraktion 29 wurde in kaltem Wasser gelöst und die Lösung sofort mit gekühlter, konzentrierter Salzsäure versetzt. Nachdem sich das allmählich ausgeschiedene Chlorid abgesetzt hatte, wurde es dekantiert, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Chlorid wurde dann nochmals in kaltem Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt, wobei es in dunkelgrünen Kryställchen erhalten wurde.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1035 g Sbst.: 0.0480 g  $\text{CoSO}_4$ , 17.64 % Co. — 0.1031 g Sbst.: 20 ccm N (15°, 722 mm), 21.86 % N. — 0.2367 g Sbst.: 0.3501 g AgJ + AgCl.

Aus diesen Analysendaten ergibt sich:

$$\text{Co} : \text{N} = 1 : 5.22.$$

Grünes Nitrat von Fraktion 26 wurde genau so wie beim Chlorid beschrieben, durch zweimaliges Umfällen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in das Bromid übergeführt. Das Bromid ist in Wasser schwer löslich und stellt ein gelbstichig grünes, krystallinisches Pulver dar. Das lufttrockne Salz ergab bei der Analyse:

0.1099 g Sbst.: 0.0426 g  $\text{CoSO}_4$ , 14.76 % Co. — 0.1071 g Sbst.: 0.0405 g  $\text{CoSO}_4$ , 14.39 % Co. — 0.1327 g Sbst.: 21.2 ccm N (21°, 725 mm), 17.7 % N. — 0.2393 g Sbst.: 0.3164 g AgJ + AgBr.

$$\text{Verhältnis von Co} : \text{N} = 1 : 5.15.$$

Aus den für Co:N abgeleiteten Atomverhältnissen war somit zu schließen, daß im grünen Nitrat 2  $\text{NO}_3$ -Reste ionogen gebunden sind.

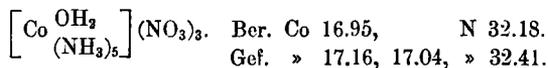
Da sich in den grünen Salzen das Jod in nichtionogener Bindung befindet, wurde nun versucht, durch Umsatz mit Silbernitrat zur entsprechenden Aquoreihe zu gelangen.

c) Umwandlung des grünen Nitrats in Aquopentamminsalze.

5 g grünes Nitrat (Fraktionen 27 und 28) wurden zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade mit Silbernitratlösung und einigen Tropfen Essigsäure digeriert und die entstandene rote Lösung vom

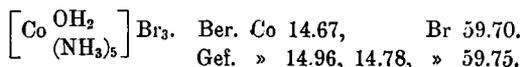
abgeschiedenen Silberjodid abgesaugt. Das rote Filtrat ergab, mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, einen ziegelroten Niederschlag, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 4.2 g. Zur Analyse wurde die neue Verbindung aus wäßriger Lösung mit konzentrierter Salpetersäure umgefällt.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab: 0.1042 g Sbst.: 0.0470 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1038 g Sbst.: 0.0465 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1101 g Sbst.: 32.3 ccm N (23°, 728 mm), was mit den für Aquopentamminnitrat berechneten Werten übereinstimmt.

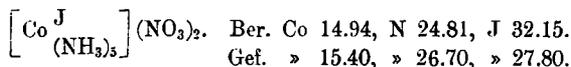


Die Eigenschaften der Verbindung bestätigten, daß Aquopentamminnitrat vorlag. Durch zweimaliges Umfällen seiner wäßrigen Lösung mit Bromkalium wurde das Nitrat in Bromid übergeführt, dessen Analysen mit den für Aquopentamminkobaltbromid berechneten übereinstimmten.

0.1048 g Sbst.: 0.0412 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1083 g Sbst.: 0.0421 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.0983 g Sbst.: 0.1317 g AgBr.



Das grüne Nitrat wird somit durch Silbernitrat in Aquopentamminnitrat übergeführt. Dieser Befund, sowie der durch unsere Analysen gegenüber den Angaben von J. Sand und G. Böckmann festgestellte, viel höhere Jodgehalt des Nitrats führten zum Schluß, daß im grünen Nitrat unreines Jodopentamminnitrat vorlag.



Dies wurde dadurch bestätigt, daß es auf folgendem Wege gelang, das Salz analysenrein zu erhalten.

#### d) Reindarstellung der Jodopentamminsalze.

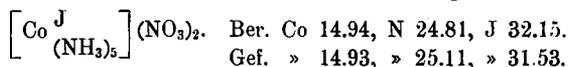
Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, daß man durch Darstellung des Bichromats und Rückverwandlung dieses Salzes in das Nitrat eine wesentliche Erhöhung des Jodgehaltes erzielte, wurden sämtliche grünen Nitratfraktionen vereinigt. Es resultierten 22 g grünes Nitrat, die mit 30 g Kaliumbichromat und etwas Wasser zu einem dünnen Brei verrieben wurden. Das entstandene braungrüne Bichromat wurde abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, als das Waschwasser noch gelb gefärbt war. Das Bichromat wurde nun durch zweimaliges Verreiben mit festem Ammoniumchlorid und etwas Wasser in Chlorid übergeführt, welches in kaltem Wasser aufge-

nommen und durch Kaliumbichromat wieder in Bichromat übergeführt wurde. Diese Umwandlung von Bichromat in Chlorid und Rückverwandlung in Bichromat wurde noch dreimal wiederholt und zum Schluß das viermal umgefällte Bichromat durch zweimaliges Verreiben mit Ammoniumnitrat und Wasser in Nitrat umgewandelt, welches letztere so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis das Filtrat grün abließ. Auf diese Weise wurden 15 g Nitrat als mattgrünes Pulver erhalten.

5 g dieses Nitrats wurden in kaltem Wasser aufgelöst und die Lösung unter Kühlung mit konzentrierter Salpetersäure versetzt.

Das ausgefällte Salz setzte sich nur langsam ab. Es wurde deshalb einige Stunden stehen gelassen, dann dekantiert, abgesaugt, mit kaltem Wasser und zum Schluß mit Alkohol und Äther gewaschen.

Analyse der lufttrocknen Substanz: 0.1093 g Sbst.: 0.0429 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1092 g Sbst.: 24.8 ccm N (22°, 726 mm). — 0.1781 g Sbst.: 0.1039 g AgJ.

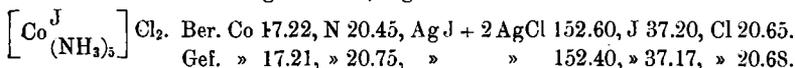


Das Nitrat ist im Wasser sehr schwer löslich und stellt ein feinkrySTALLINISCHES, mattgrünes Pulver dar.

Chlorid,  $\left[ \text{Co}^{\text{J}} \left( \text{NH}_3 \right)_5 \right] \text{Cl}_2$ . 5 g Jodopentamminnitrat wurden mit 10 g Ammoniumchlorid und 25 ccm Wasser verrieben und das abgesaugte Reaktionsprodukt noch einmal derselben Behandlung unterworfen. Das entstandene Chlorid wurde hierauf in kaltem Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung sofort unter Kühlung mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Chlorid wurde, nachdem es sich abgesetzt hatte, dekantiert, abgesaugt und mit Alkohol säurefrei und mit Äther trocken gewaschen. Die lufttrockne Substanz ergab bei der Analyse:

0.1063 g Sbst.: 0.0481 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1021 g Sbst.: 19.3 ccm N (24°, 726 mm). — 0.5027 g Sbst.: 0.7659 g AgJ + 2 AgCl, mit Chlor in das Chlorid übergeführt = 0.6314 g AgCl.

Hieraus berechnet AgJ 0.3455, AgCl 0.4204.



Das Chlorid ist dunkelgrün gefärbt und krystallinisch. Unter dem Mikroskop erkennt man derbe, körnige Krystalle. Es ist das am leichtesten lösliche der dargestellten Salze. In seiner wäßrigen Lösung erhält man Fällungen mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{KJ}$ . Keine Fällungen gaben:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Bromid,  $\left[ \text{Co}^{\text{J}} \left( \text{NH}_3 \right)_5 \right] \text{Br}_2$ . 5 g  $\left[ \text{Co}^{\text{J}} \left( \text{NH}_3 \right)_5 \right] (\text{NO}_3)_2$  wurden durch zweimaliges Verreiben mit Bromammonium und etwas Wasser, Auflösen des entstandenen Produkts in Wasser und Fällen dieser wäßrigen Lösung mit kon-

zentrierter Bronwasserstoffsäure in Bromid übergeführt. Das Bromid ist ein fein krystallinisches Pulver von gelbgrüner Farbe. In Wasser ist es viel schwerer löslich als das Chlorid. Das lufttrockne Salz ergab bei der Analyse

0.1090 g Sbst.: 0.0397 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1085 g Sbst.: 16.3 ccm N (25°, 726 mm). — 0.5223 g Sbst.: 0.7379 g  $\text{AgJ} + \text{AgBr}$ .

Mit Chlor übergeführt: 0.5194 g  $\text{AgCl}$ .

Hieraus berechnet: 0.2851 g  $\text{AgJ}$ , 0.4523 g  $\text{AgBr}$ .

$\left[ \text{Co}^{\text{J}} \right]_{\text{(NH}_3)_5} \text{Br}_2$ . Ber. Co 13.68, N 16.25,  $\text{AgJ} + 2 \text{AgBr}$  141.76, J 29.50, Br 37.20.  
Gef. » 13.86, » 16.44, » » 141.25, » 29.51, » 36.90.

Jodid,  $\left[ \text{Co}^{\text{J}} \right]_{\text{(NH}_3)_5} \text{J}_2$ . 5 g  $\left[ \text{Co}^{\text{J}} \right]_{\text{(NH}_3)_5} (\text{NO}_3)_2$  wurden zweimal mit Jodkalium und wenig Wasser verrieben, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, das entstandene Jodid in kaltem Wasser gelöst und durch Jodkalium umgefällt.

Das Jodid ist feinkrystallinisch und von olivengrüner Farbe. Im Wasser ist es schwer löslich. Die lufttrockne Substanz ergab bei der Analyse:

0.1245 g Sbst.: 0.0369 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1660 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 726 mm). — 0.2470 g Sbst.: 0.3312 g  $\text{AgJ}$ .

$\left[ \text{Co}^{\text{J}} \right]_{\text{(NH}_3)_5} \text{J}_2$ . Ber. Co 11.24, N 13.32, J 72.70.  
Gef. » 11.27, » 13.54, » 72.48.

Bichromat,  $\left[ \text{Co}^{\text{J}} \right]_{\text{(NH}_3)_5} \text{Cr}_2\text{O}_7$ . 5 g  $\left[ \text{Co}^{\text{J}} \right]_{\text{(NH}_3)_5} (\text{NO}_3)_2$  wurden zweimal mit Kaliumbichromat und etwas Wasser verrieben und das Reaktionsprodukt aus wäßriger Lösung mit Kaliumbichromat umgefällt. Abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, stellt es ein braunes, krystallinisches Pulver dar, welches unter dem Mikroskop kleine prismatische Kryställchen erkennen läßt. Im Wasser ist es schwer löslich.

0.1156 g Sbst.: 15.2 ccm N (21°, 723 mm). — 0.1236 g Sbst.: 0.1240 g  $\text{BaCrO}_4$ . — 0.1172 g Sbst.: 0.0556 g  $\text{AgJ}$ . — 0.1244 g Sbst.: 0.0394 g  $\text{CoSO}_4$ .

$\left[ \text{Co}^{\text{J}} \right]_{\text{(NH}_3)_5} \text{Cr}_2\text{O}_7$ . Ber. Co 12.10, Cr 21.40, N 14.36, J 26.10.  
Gef. » 12.05, » 20.63, » 14.53, » 25.64.

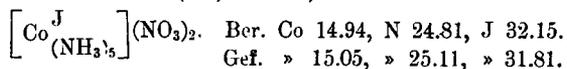
Die Farbe der wäßrigen Lösungen der Jodopentamminsalze ist rein grün: beim Stehen geht die Farbe langsam in diejenige verdünnter Aquopentamminsalzlösungen über. Im Eiskasten bleiben die Jodopentamminlösungen ca. 2 Tage rein grün.

#### e) Darstellung der Jodopentamminsalze aus Aquopentamminkobaltjodid.

Eine bessere Methode zur Darstellung der Jodopentamminsalze geht vom Aquopentamminkobaltjodid aus. Schon S. M. Jörgensen (Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 66 [1885]) versuchte das Aquopentamminjodid bei 100° zu entwässern, beobachtete aber nach einigen Minuten Schwarzfärbung unter Jodausscheidung.

Es wurde deshalb versucht, das Salz bei 60° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen. Auch bei dieser Temperatur trat schon nach einigen Minuten Schwarzfärbung ein; nachdem jedoch der Gewichtsverlust 3.66 % erreicht hatte (1 Mol. Wasser verlangt 3.32 %), trat keine weitere Gewichtsabnahme ein. Die schwarzviolette Masse war fast vollständig mit gelbgrüner Farbe in Wasser löslich, und diese Lösung gab mit Salpetersäure eine grüne Fällung von Jodopentamminnitrat. Nach dem günstigen Resultat dieses Vorversuches wurde nun die Umwandlung einer größeren Menge Aquojodid durchgeführt: 65 g  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{J}_3$  wurden während 10 Stunden im Trockenschrank auf 60–80° erhitzt. Die entstandene schwarzviolette Masse wurde mit 50 g Ammoniumnitrat und 200 ccm Wasser gut verrieben und abgesaugt, der Rückstand noch einmal mit Ammoniumnitrat und Wasser verrieben, dann abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat von unverändertem Aquopentamminsalz nicht mehr gelb gefärbt war. Das Reaktionsprodukt bestand aus fast reinem Jodopentamminnitrat, welches noch mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 50 g. Zur Analyse wurde es aus wäßriger Lösung mit konzentrierter Salpetersäure umgefällt.

0.1130 g Sbst.: 0.0447 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1368 g Sbst.: 0.0805 g AgJ. — 0.1265 g Sbst.: 28.6 ccm N (19°, 726 mm).



Meinem Assistenten Hrn. Dr. J. Dubsky spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Arbeit meinen besten Dank aus.  
Zürich, Universitätslaboratorium, August 1908.

### 503. M. Niefenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

[IV. Mitteilung<sup>1)</sup>]

(Eingegangen am 27. Juli 1908.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen »Berichten« mitgeteilt, daß Tannin bei der Oxydation mittels Kaliumpersulfat bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure in essigsaurer Lösung Ellagsäure bilde und diese zu Gunsten der Digallussäureformel für die eine Komponente des Tanningemenges angeführt. Es war daher wünschenswert, ein Oxydationsmittel zu finden, bei dem eine event. Aufspaltung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3641 [1905]; 40, 917 [1907]; 41, 77 [1908]; vergl. auch Chem.-Ztg. 31, II, Nr. 72 [1907].