

Über die Chloroirideate komplexer Metallbasen.

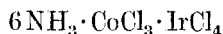
Von A. BENRATH, W. BÜCHER und H. ECKSTEIN.

Als S. M. JÖRGENSEN in den 70 er und 80 er Jahren des vergangenen Jahrhunderts seine grundlegenden Arbeiten über die Metallammoniakverbindungen des Kobalts und des Chroms ausführte, suchte er diese möglichst erschöpfend dadurch zu charakterisieren, daß er sie mit den verschiedenartigsten Anionen vereinigte. Besonders eigneten sich dazu die komplexen Säuren der Edelmetalle, die durchweg schön gefärbte, kristallisierbare Salze lieferten.

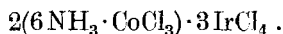
Unter diesen Umständen mußte es Wunder nehmen, daß die diesen Salzen entsprechenden Verbindungen der Iridiumchlorwasserstoffsäure noch kaum bekannt und analysiert worden sind. Um nun einen Einblick in die Eigenschaften dieser Verbindungen zu bekommen, unterzogen wir uns der Aufgabe, die Einwirkung der Iridiumchlorwasserstoffsäure auf Kobaltiak- und Chromiakverbindungen eingehend zu prüfen und die entstehenden Salze zu identifizieren.

Chloroirideate der Kobaltammoniakverbindungen.

WOLCOTT GIBBS¹⁾ hat zwei Chloroirideate von Kobaltiakten beschrieben, die aber ihrer Zusammensetzung nach unsicher bestimmt sind, nämlich:



und



„Versetzt man eine Lösung von Iridiumchlorid mit Luteokobaltchlorid, so fällt ein ledergelber Niederschlag, $2(6\text{NH}_3 \cdot \text{CoCl}_3) \cdot 3\text{IrCl}_4$ aus, der durch Kochen mit alkalischem Nitrit in das leicht lösliche $6\text{NH}_3 \cdot \text{CoCl}_3 \cdot \text{IrCl}_4$ verwandelt wird.“

Diese Notiz, die auch in einige Lehrbücher übergegangen ist, konnte nicht bestätigt werden. Wohl erhielten wir das erste Salz, während das zweite nach dieser Vorschrift nicht entstand.

¹⁾ Jahresbericht 1871, 354. — Journ. prakt. Chem. 94 (1865), 12.

Die ausführlicher untersuchten Chloroplateate der Kobaltiake sind fast durchweg feinkristallinisch, einige von ihnen sind unbeständig, ob sie Kristallwasser enthalten, muß bezweifelt werden, obwohl einige Analysenzahlen sich so deuten lassen. Ähnlich verhalten sich die Chloroirideate, nur scheint ihre Neigung, zu kristallisieren, noch geringer und ihre Unbeständigkeit noch größer zu sein.

In den Hexamminsalzen werden fast ausschließlich sämtliche Säurereste durch die IrCl_6 -Gruppe ersetzt. Die Salze, in denen noch ein Säurerest unersetzt erhalten bleibt, sind sehr unbeständig und in den meisten Fällen nicht darstellbar. Dadurch sind sie von den Chloroplateaten deutlich unterschieden. Die Pentamminsalze geben nur ein einziges Chloroplateat.

Die Hexammin- und Pentamminsalze, sowie die Aquosalze mit vier oder fünf Ammoniakmolekülen sind unlösliche, beständige, gelb bis braun gefärbte Verbindungen; Lauge macht an ihnen erst nach längerem Kochen Ammoniak frei; alle sind fein- bis mikrokristallinisch, einige zeigen geringen Wassergehalt, der wohl als Adsorptions-, nicht als Kristallwasser zu deuten ist. Sie zersetzen sich zwischen 150 und 160°.

Die Tetramminsalze bilden leichter lösliche Doppelverbindungen, die, mit Alkohol gefällt, gut kristallisierte, oft prächtig goldgelb bis bronzerot gefärbte Salze darstellen. Dabei zeigte es sich, daß die 1,2- oder cis-Salze kein Kristallwasser enthalten, während die 1,6- oder trans-Salze bis zu drei Molekülen Wasser binden können. In heißem Wasser sind sie zersetzlich. Die Zersetzungstemperatur der trockenen Salze liegt zwischen 105 und 120°.

Analyse der Chloroirideate.

Zur Bestimmung des Metallgehaltes der Salze wurden diese im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtskonstanz auf schwache Rotglut erhitzt, wobei Kobalt und Iridium metallisch zurückbleiben. Entfernt man das Metallgemisch aus der Wasserstoffatmosphäre, so glüht es auf, ohne sein Gewicht dabei merklich zu verändern, so daß man vermuten kann, daß das Glühen durch die Verbrennung absorbierten Wasserstoffs hervorgerufen wird. Das Kobalt kann darauf mit heißer Salzsäure, der etwas Salpetersäure beigemischt ist, aus dem Gemisch herausgelöst und nach dem Überführen in das Sulfat entweder als solches oder aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch als Metall bestimmt werden. Im allgemeinen wurde

nur die Summe der beiden Metalle bestimmt, was zu einwandfreien Analysenwerten führte.

Zur Bestimmung des Chlors wird das Salz mit Soda im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Salpetersäure neutralisiert und nach MOHR titriert.

Der Ammoniakstickstoff wurde nach DUMAS bestimmt. Versuche, das bei dem Erhitzen des Salzes im Wasserstoffstrome über-sublimierende Chlorammonium aufzufangen, und das Ammoniak nach dem Überdestillieren mit Lauge zu bestimmen, gaben zu niedrige Werte, weil Iridium erhitztes Ammoniak katalytisch in seine Elemente zerlegt.

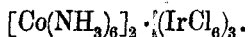
Der Stickstoff von Nitro- und Nitratgruppen läßt sich im allgemeinen ebenfalls nur nach DUMAS bestimmen. Weil das Nitron auch ein unlösliches Chloroirideat liefert, kann man mit seiner Hilfe den Nitratoresst nur dann fällen, wenn er aus dem unlöslichen Salz abhydrolysiert wird.

Darstellung und Eigenschaften der Salze.

Als Ausgangsmaterial diente Iridiumsalmiak, der nach dem Umkristallisieren zu Iridiummetall reduziert wurde, worauf dieses durch Chlorieren in Gegenwart von Chlornatrium in Natriumchloroirideat verwandelt wurde.

Die Kobaltsalze wurden durchweg nach den in GMELIN-KRAUTS Handbuch V. 1 angegebenen Vorschriften dargestellt.

1. Hexamminkobalti-hexachloroirideat.



2 g Hexamminkobaltichlorid, gelöst in 500 cem Wasser von 70°, wurden mit 12 g Natriumhexachloroirideat, gelöst in 500 cem Wasser von derselben Temperatur versetzt. Es entstand sofort ein dichter, brauner Niederschlag, der sich nach einigen Sekunden hellgelb färbte. Er war äußerst fein verteilt und schlecht filtrierbar, so daß er nur mühselig mit kaltem Wasser ausgewaschen werden konnte. Nachher wurde er mit Alkohol und Äther nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

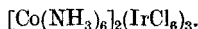
Das auf diese Weise hergestellte Salz veränderte sein Aussehen beim Erhitzen auf 100° nicht, verlor aber noch etwa 1% an Gewicht, was wohl auf Feuchtigkeit zurückzuführen war, die von dem feinkörnigen Niederschlag adsorbiert war. Die wasserfreie Substanz wurde analysiert.

I.

0,2056 g Subst. gaben 0,0926 g Ir + Co.
 0,1702 g „ mit Soda aufgeschlossen, verbrauchten 19,8 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.
 0,1483 g „ lieferten 14,9 ccm N₂ bei 17° und 747 mm.

II.

0,1449 g Subst. gaben 0,0654 g Ir + Co.
 0,1267 g „ mit Soda aufgeschlossen, verbrauchten 14,8 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.
 0,1206 g „ lieferten 14,9 ccm N₂ bei 17° und 747 mm.



	Ir + Co	Cl	N
Ber.	45,26	41,49	10,91
Gef. I.	45,02	41,25	11,45
II.	45,13	41,42	11,24

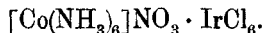
Die Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{IrCl}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ könnte für das lufttrockene Salz auch in Betracht gezogen werden, da ihr der Gewichtsverlust beim Erhitzen entspricht. JÖRGENSEN¹⁾ hat die analoge Formel für das Platinsalz aufgestellt. Die Unveränderlichkeit des Salzes beim Erhitzen spricht aber gegen diese Annahme.

Das Salz ist ein ledergelbes, mikrokristallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop sternartig gruppierte Gebilde erkennen läßt. Es ist gegen Alkalien und Säuren ziemlich beständig, wird aber allmählich von ihnen und sogar von reinem Wasser hydrolysiert.

Die Ausbeute ist schlecht, was sich aus einer Zersetzung des Kobaltsalzes erklärt, die sich durch einen starken Chlorgeruch der Reaktionsflüssigkeit zu erkennen gibt.

Versuche, bei Anwendung einer sauren Lösung ein Salz zu erhalten, in dem nicht alle Chloratome des Kobaltsalzes durch die IrCl₆-Gruppe ersetzt sind, führten nicht zum Ziel. Man kann aber annehmen, daß der im ersten Augenblick entstehende dunkle Niederschlag aus dem gesuchten Stoff besteht, der völlig unbeständig ist. Diese Vermutung findet eine Stütze in der Existenz folgenden Salzes.

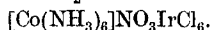
2. Hexamminkobalti-nitrat-hexachloroirideat.



Gibt man eine Lösung von 4 g Natriumhexachloroirideat in 100 ccm Wasser unter Eiskühlung zu einer Lösung von 2 g Hexamminkobaltnitrat in 200 ccm 2% iger Salpetersäure, so scheidet sich ein dunkel weinrotes, samtartig glänzendes Salz aus, das, rasch abgesaugt, mit Alkohol und Äther getrocknet werden kann, ohne sich zu zersetzen.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 35 (1885), 422.

0,1064 g Subst. gaben 0,0424 g Ir + Co.
 0,1753 g „ verbrauchten nach der Sodaschmelze 16,8 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.
 6,1293 g „ lieferten 21,5 ccm N₂ bei 19° und 766 mm.

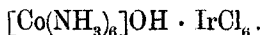


	Ir + Co	Cl	N
Berechnet:	40,06	33,86	18,91
Gefunden:	39,85	33,98	19,27

0,0972 g Substanz wurden mit 50 ccm Wasser gekocht und nach dem Erkalten filtriert. Aus dem Filtrat fielen mit Nitronacetat 0,0583 g Nitronnitrat, entsprechend 9,93% NO₃. Berechnet für obige Formel: 9,85%.

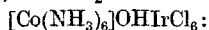
Stellt man das Salz bei höherer Temperatur her, dann wird es bald hellgelbbraun. Die dabei entstehende Verbindung ist

3. Einfach basisches Hexamminkobalti-hexachloroirideat.



2 g des dunkelroten Salzes wurden in 50 ccm Wasser kurze Zeit gekocht. Die Farbe schlug von rot über gelbbraun nach hellgelb um. Das Filtrat blieb farblos. Der Niederschlag bestand, unter dem Mikroskop erkennbar, aus feinen, blätterförmigen Kristallen.

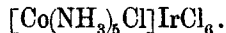
0,2053 g Subst. gaben 0,0901 g Ir + Co.
 0,1931 g „ verbrauchten nach der Sodaschmelze 20,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.
 0,1587 g „ lieferten 18,7 ccm N₂ bei 15° und 758 mm.



	Ir + Co	Cl	N
Berechnet:	43,15	36,47	14,38
Gefunden:	43,79	36,71	14,50

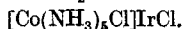
Das Nitrat geht also infolge von Hydrolyse in das basische Salz über, während das dem roten Nitrat entsprechende Chlorid auch das dritte Chloratom gegen den IrCl₆-Rest austauscht.

4. Chloropentamminkobalti-hexachloroirideat.



Beim Vermischen einer Lösung von 15 g Chloropentamminkobaltichlorid in 100 ccm Wasser mit einer solchen von 2,5 g Natriumchloroirideat in 80 ccm Wasser entsteht eine fein verteilte kakao-braune Fällung, die sich in Schwefelsäure oder Salpetersäure mit tiefgelber, in Salzsäure mit hellgelber Farbe auflöst.

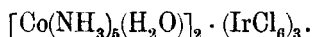
0,1155 g Subst. gaben 0,0500 g Ir + Co.
 0,1120 g „ verbrauchten nach der Sodaschmelze 13,4 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.
 0,1458 g „ lieferten 15,0 ccm N₂ bei 14° und 758 mm.



	Ir + Co	Cl	N
Berechnet:	43,07	42,43	11,96
Gefunden:	43,29	42,49	12,08

Unter wenig abgeänderten Versuchsbedingungen fielen Produkte aus, die äußerlich dem wasserfreien Salze völlig ähnlich waren, aber beim Erhitzen auf 100° an Gewicht verloren. Bei einem so erhaltenen Salze konnte man die Formel eines Trihydrates, bei einem anderen die eines Monohydrates aus den Analysenzahlen berechnen. Aus dieser schwankenden Zusammensetzung kann man schließen, daß die Salze kein Kristallwasser enthalten, sondern daß die Feuchtigkeit von dem äußerst fein verteilten Niederschlag adsorbiert wird und bei tiefen Temperaturen nur ganz langsam entweicht.

5. Aquopentamminkobalti-hexachloroirideat.



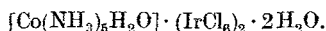
Zu der bei 50° hergestellten Lösung von 2 g Aquopentamminkobaltichlorid wurden 3,5 g Natriumchloroirideat in 100 ccm Wasser aufgelöst hinzugegeben. Es fiel sofort ein gelbbrauner, fein verteilter Niederschlag aus, der mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. Er stellte ein gelbbraunes mikrokristallinisches Pulver dar, das, in kaltem Wasser unlöslich, in heißem unter Zersetzung löslich ist. Beim Übergießen mit Salzsäure und mit Ammoniak bleibt es unverändert. Beim Erhitzen auf 100° verliert das lufttrockene Salz etwas an Gewicht, ohne sein Aussehen dabei zu verändern. Wir glaubten uns zu der Annahme berechtigt, daß das dabei entweichende Wasser von dem ungeheuer fein, fast kolloidal verteiltem Salz adsorbiert worden war und nicht als Kristallwasser gerechnet werden darf.

0,2004 g Subst. verloren bei 120° 0,0046 g = 2,30% H_2O .

0,1476 g „ ergaben 0,0648 g Co + Ir.

0,1053 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 12,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.

0,0913 g „ lieferten 7,3 ccm N₂ bei 20° und 760 mm.

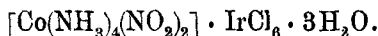


	Ir + Co	Cl	N ₂	H ₂ O
Berechnet:	44,25	40,54	8,87	2,28
Gefunden:	44,02	40,41	9,14	2,30

Obwohl die Analysenzahlen gut auf das Bihydrat stimmen, so ist doch dessen Existenz unwahrscheinlich, und die Formel für das wasserfreie Salz vorzuziehen.

Die Chloroirideate der Tetramminverbindungen sind in Wasser löslich; einige kristallisieren nach längerem Stehen, andere erst auf Zusatz von Alkohol aus.

6. Transdinitrotetramminkobalti-hexachloroirideat-trihydrat.



Eine Lösung von 2,5 g 1,6-Dinitrotetrammin-kobaltichlorid in 200 ccm Wasser wurden mit 3 g Natriumhexachloroirideat, gelöst in 100 ccm Wasser, in der Kälte versetzt. Weder in neutraler, noch in saurer Lösung entstand ein Niederschlag. Beim Erhitzen zer setzte sich die Kobaltverbindung unter Abscheidung eines schmutzig grünen Niederschlags. Beim Versetzen der kalten, dunkelweinroten Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol schied sich ein glänzender, goldgelber, in Plättchen kristallisierender Niederschlag aus, der abgesaugt, mit eiskaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann getrocknet wurde.

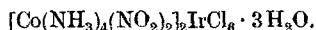
Das Salz ist in Wasser leicht löslich. An der Luft und im Licht ist es beständig. Bei 108° zerfällt es unter Aufblähen und Verpuffen.

0,1473 g Subst. verloren bei 100° 0,0084 g.

0,1130 g „ gaben 0,0386 g Ir + Co.

0,0988 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 6,5 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.

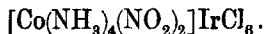
0,0883 g „ lieferten 14,2 ccm N₂ bei 19° und 763,5 mm.



	Ir + Co	Cl	N	H ₂ O
Berechnet:	34,03	23,30	18,38	5,91
Gefunden:	34,16	23,33	18,57	5,71

Obwohl das entsprechende Chloroplateat wasserfrei ist, so ist der Kristallwassergehalt des Chloroirideates wohl kaum zu bezweifeln, weil das Salz gut kristallisiert und deshalb in reinem Zustande gut zu gewinnen ist, und weil beim Entwässern die gelbe Farbe des Salzes in eine rote übergeht.

7. Cis-dinitrotetrammin-kobalti-hexachloroirideat.



Eine Lösung von 2,5 g 1,2-Dinitrotetrammin-kobaltichlorid in 150 ccm Wasser wurde mit 3 g Natriumhexachloroirideat, in 100 ccm Wasser gelöst, versetzt. Erst auf Zusatz von dem gleich großen Volumen Alkohol schied sich aus der dunkelweinroten Lösung ein zitronengelber, seidig glänzender Niederschlag ab, der aus kleinen glitzernden Täfelchen bestand. Er wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet.

In Wasser ist das Salz mit gelber Farbe löslich, beim Kochen

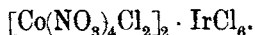
zersetzt es sich nicht. Beim Erhitzen über 90° zerfällt es und verpufft bei raschem Erwärmen.

0,1716 g Subst. gaben 0,0624 g Ir + Co.
 0,1173 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 8,2 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.
 0,1038 g „ lieferten 17,6 ccm N₂ bei 17° und 767 mm.



	Ir + Co	Cl	N
Berechnet:	36,16	24,77	19,54
Gefunden:	36,36	24,79	19,84

8. Cis-dichlorotetrammin-kobalti-hexachloroirideat.



Zu der rasch filtrierten Lösung von 2 g 1,2-Dichlorotetrammin-kobaltichlorid in 200 ccm Wasser wurden 3 g Natriumhexachloroirideat, gelöst in 50 ccm Wasser, in der Kälte hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fiel aus der dunkelroten Lösung ein seidig glänzender, gelber Niederschlag aus, der schnell abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurde.

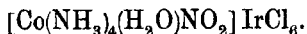
In kaltem Wasser ist das aus graugelben feinkristallinischen Blättchen bestehende Salz unlöslich. In warmem löst es sich mit gelber Farbe auf, beim Kochen zersetzt es sich. Beim Erwärmen auf 110° ist das trockene Salz beständig, bei 125° zerfällt es.

0,0874 g Subst. gaben 0,0339 g Ir + Co.
 0,1149 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 14,4 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.
 0,1101 g „ lieferten 13,5 ccm N₂ bei 16° und 760 mm.



	Ir + Co	Cl	N
Berechnet:	38,78	44,22	13,95
Gefunden:	38,79	44,40	14,29

9. Aquo-nitro-tetrammin-kobalti-hexachloroirideat.



Zu einer Auflösung von 2 g Chloronitro-tetrammin-kobaltichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}_2]\text{Cl}$ wurden 4 g Natriumhexachloroirideat, in 100 g Wasser aufgelöst, hinzugegeben. Auf Zusatz desselben Volumens Alkohol schied sich nach kurzer Zeit ein rötlichgelber, kristallinischer Niederschlag aus, der aus zu Büscheln und Sternchen zusammengefügtten Nadeln und Blättchen bestand. Trocken stellte er eine goldglänzende Masse dar, die sich bei 105–110° zersetzte.

Die gefundenen Analysenwerte sind von den für die Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}_2]\text{IrCl}_6$ berechneten stark verschieden. Sie stimmen

aber gut mit den der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{ONO}_2]\text{IrCl}_6$ entsprechenden überein, so daß man annehmen kann, daß sich ein Molekül Wasser eingelagert hat, was ja in wäßriger Lösung leicht mit dem Chloronitrosalz geschieht.

Das lufttrockene Salz wurde analysiert.

0,1071 g Subst. gaben 0,0447 g Ir + Co.
 0,0990 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 9,6 ccm $\frac{1}{100}$ n- AgNO_3 .
 0,0732 g „ lieferten 7,4 ccm N_2 bei 16° und 761 mm.



	Ir + Co	Cl	N
Berechnet:	42,21	35,68	11,72
Gefunden:	41,73	34,38	11,80

Auch bei der Einwirkung von Natriumchloroirideat auf Diaquotetramminkobaltisulfat und auf Carbonatoteramminkobaltinitrat entstanden kristallinische Niederschläge, die aber inhomogen und leicht zersetzlich waren, so daß sie nicht formuliert werden konnten.

Chloroirideate der Chromammoniakverbindungen.

Während Hexachloroplateate von einer Anzahl von Chromiaken bekannt sind, hat man bisher von Hexachloroirideaten noch keine Kenntnis. Diese Salze gleichen in ihrem Verhalten weitgehend den ihnen entsprechenden Kobaltverbindungen. In dem Hexamminchlorid und -bromid werden sämtliche Säureanionen durch den IrCl_6 -Rest ersetzt. Zwischenstufen konnten nicht erhalten werden. Im Sulfat und Nitrat dagegen gelingt es, die Ersetzung stufenweise vorzunehmen. Die völlig substituierten Salze sind schmutzig gelb, von beträchtlicher Beständigkeit, die nur teilweise substituierten dagegen rotbraun, gegen Wasser, Säuren und Laugen unbeständig, so daß eine weitgehende hydrolytische Spaltung auftritt. Die Pentammin- und die Tetramminsalze geben nur ein einziges Chloroirideat.

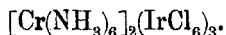
Die Hexammin- und Pentamminsalze fallen als äußerst feine Suspensionen aus, die nur mühsam filtriert werden können, während die Tetramminsalze besser kristallisieren und daher leicht abzusaugen sind.

Die Verbindungen wurden im ganzen in analoger Weise wie die Kobaltsalze analysiert. Nur gelang es nicht, das Chromsalz im Wasserstoffstrom zu Metall zu reduzieren. Auch war es nicht möglich, aus dem Glührückstand das Chrom mit Säuren herauszulösen, da es sich völlig passiv verhielt und nur Spuren in Lösung gab. Bei

starkem Glühen der Salze im Platintiegel erhielt man aber ein Gemisch von Chromoxyd und Iridium, das zur Wägung gebracht wurde. Zur Trennung des Gemisches wurde es mit Kaliumchlorat und Soda geschmolzen, und das entstandene Chromat jodometrisch bestimmt. Da zur Feststellung der Formel aber die Bestimmung des Gemisches von Iridium und Chromoxyd genügt, so wurde die Trennung nicht durchgeführt.

Der Faktor der zur Chlorbestimmung verwendeten $\frac{1}{100}$ n-Silbernitratlösung betrug 0,9727.

1. Hexammin-chromi-hexachloroirideat



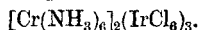
Eine kalte, wäßrige Auflösung von 2,5 g Hexamminchromichlorid in 350 ccm Wasser wurde mit einer Auflösung von 3 g Natriumhexachloroirideat in 200 ccm Wasser versetzt. Es fiel augenblicklich ein rotbrauner Niederschlag aus, der sich rasch in einen gelben umwandelte. Die Lösung roch deutlich nach Chlor. Aus der vorher mit Salzsäure versetzten Lösung fiel sofort das gelbe Salz aus. Der Niederschlag wurde nach dem Absitzen und Dekantieren filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Salz ist licht- und luftbeständig. Die Zersetzungstemperatur liegt zwischen 180° und 190°. Wasser und Salzsäure verändern es auch beim Kochen nicht, Natronlauge färbt es dunkler.

0,2252 g Subst. gaben 0,1069 g Ir + Cr₂O₃.

0,0098 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 12 ccm Silberlösung.

0,2421 g „ gaben 22,5 ccm N₂ bei 14° und 753 mm.



	Ir + Cr ₂ O ₃	Cl	N
Berechnet:	47,91	41,82	11,01
Gefunden:	48,3	42,1	11,0

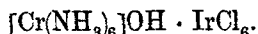
2. Hexamminchrominitrat-hexachloroirideat.



2,5 g Hexamminchrominitrat wurden in 250 ccm kalten Wassers aufgelöst und mit einer Auflösung von 3,5 g Natriumhexachloroirideat in 200 ccm Wasser versetzt. Es fiel ein rotbrauner, äußerst fein verteilter Niederschlag aus, der so rasch wie möglich abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde. Es war deutlich wahrzunehmen, daß die braune Farbe dabei teilweise einer schmutziggelben wich. Die rotbraune Substanz war nicht analysenrein zu erhalten. Daß sie einen ionogenen Nitratrester enthält, kann man daran erkennen,

daß sie an reines Wasser Salpetersäure abgab, die mit Nitronacetat nachgewiesen wurde. Daß nur ein solcher Nitratrest vorhanden ist, geht aus der Überführbarkeit in folgende Verbindung hervor. Die Analogie mit der entsprechenden Kobaltverbindung ist also vollkommen.

3. Einfach basisches Hexamminchromi-hexachloroirideat.

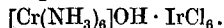


2 g Hexamminchrominitrat-hexachloroirideat wurden mit 300 ccm Wasser so lange gekocht, bis die braune Farbe gänzlich in eine schmutzig gelbe übergegangen war. Der Rückstand wurde abfiltriert, gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,2620 g Subst. gaben 0,1232 Ir + Cr_2O_3 .

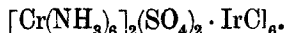
0,0337 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 36,1 ccm Silberlösung.

0,2008 g „ gaben 25 ccm N_2 bei 15° und 755 mm.



	Ir + Cr_2O_3	Cl	N
Berechnet:	46,64	36,89	14,56
Gefunden:	46,9	36,6	14,5

4. Hexamminchromisulfat-hexachloroirideat.



3 g Hexamminchrominitrat wurden in 300 ccm 2% iger Schwefelsäure aufgelöst und mit einer Auflösung von 4 g Natriumhexachloroirideat versetzt. Es fiel ein rotbrauner, fein verteilter Niederschlag aus, der nach dem Dekantieren auf das Filter gebracht, sich ohne Zersetzungserscheinungen mit Wasser auswaschen ließ.

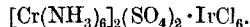
Das lufttrockene Salz ist beständig. Beim Erwärmen zersetzt es sich zwischen 180° und 190° . Beim Kochen mit Wasser bleibt es unverändert, gibt man dagegen Salzsäure oder Natronlauge hinzu, so verfärbt es sich nach Gelb.

0,2530 g Subst. gaben 0,1509 g Ir + Cr_2O_3 .

0,2860 g „ gaben 0,1460 g BaSO_4 .

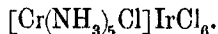
0,0267 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 18,6 ccm $\frac{1}{100}$ n- AgNO_3 .

0,2233 g „ gaben 34,6 ccm N_2 bei 16° und 771 mm.



	Ir + Cr_2O_3	SO_4	Cl	N
Berechnet:	38,08	21,19	23,5	18,5
Gefunden:	38,2	21,0	23,25	18,38

5. Chloropentamminchromi-hexachloroirideat.



2 g Chloropentamminchromichlorid wurden in 300 ccm kalten Wassers aufgelöst und mit einer Auflösung von 3,5 g Natriumhexachloroirideat in 200 ccm Wasser versetzt. Der ausfallende

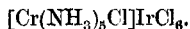
Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Salz läßt auch unter dem Mikroskop keine kristallinische Struktur erkennen. Mit kochendem Wasser verändert es sich nicht, durch Natronlauge wird es in ein ziegelrotes Pulver verwandelt. Bei etwa 120° verpufft es.

0,2288 g Subst. gaben 0,1236 g Ir + Cr₂O₃.

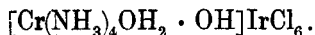
0,0334 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 42 ccm Silberlösung.

0,1994 g „ gaben 21,4 ccm N₂ bei 14,5° und 733 mm.



	Ir + Cr ₂ O ₃	Cl	N
Berechnet:	46,53	42,91	12,2
Gefunden:	46,5	42,8	12,5

6. Hydroxo-aquo-tetramminchromi-hexachloroirideat.



Zu einer gut gekühlten Lösung von 3 g Chloroaquotetramminchromichlorid in 200 ccm Wasser wurden 4 g Natriumhexachloroirideat, in 300 ccm kalten Wassers gelöst, hinzugegeben. Es fiel augenblicklich ein gelber, fein verteilter Niederschlag aus, der nach dem Dekantieren auf das Filter gebracht und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde.

Das an der Luft getrocknete Salz zersetzt sich bei etwa 180°. Mit kalter Natronlauge färbt es sich rot, mit verdünnter Salzsäure lederbraun.

Die erwartete Verbindung von der Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{OH}_2\text{Cl}]\text{IrCl}_6$ ist aber nicht entstanden, sondern das Chlor ist durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden, so daß sich das Salz $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{OH}_2 \cdot \text{OH}]\text{IrCl}_6$ gebildet hat.

0,2501 g Subst. gaben 0,1188 g Ir + Cr₂O₃.

0,0394 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 43,0 ccm Silberlösung.

0,2143 g „ gaben 18,2 ccm N₂ bei 17° und 753 mm.

	Ir + Cr ₂ O ₃	Cl	N
Berechnet:	47,98	37,9	10,0
Gefunden:	47,5	37,6	9,8

7. Dirhodanato-tetramminchromi-hexachloroirideat.

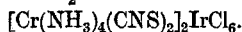


Zu einer Auflösung von 2,5 g Dirhodanatetetramminchromichlorid in 200 ccm Wasser wurde unter guter Kühlung 3 g in 300 ccm Wasser aufgelöstes Natriumhexachloroirideat hinzugegeben. Es fiel augenblicklich ein ziegelrotes Salz aus, das sich leicht absaugen und mit Wasser auswaschen ließ.

Das Salz läßt unter dem Mikroskop keine deutliche Kristallform erkennen. In Wasser ist es unlöslich, mit Natronlauge wird es schwarz, in verdünnter Salzsäure ist es etwas mit roter Farbe löslich. Bei etwa 180° zersetzt es sich, nachdem schon bei 120° die ziegelrote Farbe in eine graugelbe übergegangen ist.

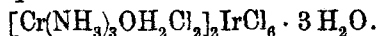
Der Schwefel der Rhodangruppe wurde nach oxydierender Schmelze mit Kaliumchlorat und Soda und nachheriger Reduktion des entstandenen Chromats mit Alkohol und Salzsäure als Bariumsulfat bestimmt.

0,2860 g Subst. gaben 0,1116 g Ir + Cr₂O₃.
 0,0458 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 31,8 ccm Silberlösung.
 0,0915 g „ gaben, oxydierend geschmolzen, 0,0947 g BaSO₄.
 0,2160 g „ gaben 34,4 ccm N₂ bei 14° und 754 mm.



	Ir + Cr ₂ O ₃	Cl	S	N
Berechnet:	39,7	24,04	14,48	19,0
Gefunden:	39,0	23,97	14,22	18,79

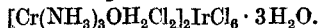
8. Dichloroaquatriamminchromi-hexachloroirideat.



Zu einer gut gekühlten Auflösung von 1,5 g Dichloroaquatriamminchrominitrat in 60 ccm Wasser wurde eine Lösung von 3 g Natriumhexachloroirideat in 100 ccm Wasser hinzugegeben. Nach einiger Zeit begann ein braunschwarzer Niederschlag sich auszuscheiden, der sich nach längerem Stehen im Eisschrank vermehrte. Er ließ sich gut absaugen und wurde nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther an der Luft getrocknet.

Das Salz läßt auch unter dem Mikroskop keine deutliche kristallinische Beschaffenheit erkennen. In Wasser ist es unlöslich, in verdünnter Salzsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe, in Berührung mit Salzsäure wird es intensiv grün. Die Zersetzungstemperatur liegt bei etwa 180°.

0,2462 g Subst. gaben 0,1019 g Ir + Cr₂O₃.
 0,0136 g „ verbrauchten, mit Soda aufgeschlossen, 16,6 ccm Silberlösung.
 0,2610 g „ gaben 22,4 ccm N₂ bei 14,5° und 760 mm.



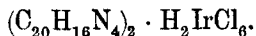
	Ir + Cr ₂ O ₃	Cl	N
Berechnet:	41,05	42,34	10,0
Gefunden:	41,4	42,1	10,1

Diese Werte stimmen also gut für ein wasserhaltiges Salz. Das Wasser läßt sich aber erst bei 180° austreiben.

0,1327 g Substanz verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 130° 0,009 g an Gewicht, entsprechend 6,3% H₂O. Obige Formel

verlangt 6,35%. Bei den Salzen, die wenig Ammoniak enthalten, scheint demnach die Neigung, mit Kristallwasser auszufallen, in geringem Maße vorhanden zu sein.

9. Iridiumchlorwasserstoffsäures Nitron.

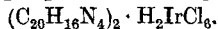


Bei dem Versuch, das Nitration von dem Chloroirideation zu trennen, zeigte sich, daß auch letzteres mit Nitron einen unlöslichen Niederschlag gibt, sich also wie die Chlorosäuren der übrigen Edelmetalle verhält.

Zu einer Lösung von 2 g Natriumchloroirideat in 40 ccm Wasser wurde eine Lösung von 3 g Nitron in 60 ccm 5% iger Essigsäure hinzugegeben. Es fiel sofort ein dunkelroter, kristallinischer Niederschlag aus; die tiefrote Mutterlauge wurde farblos, ein Zeichen, daß alles Chloroirideation ausgefällt war.

Lufttrocken stellt das Salz ein ziegelrotes Kristallpulver dar, das in Wasser nur spurenweise, in Säuren leichter löslich ist. Es schmilzt bei etwa 190° unter Zersetzung.

0,0697 g Subst. gaben 0,0131 g Ir.
 0,0814 g „ verbrauchten nach Aufschließen mit Soda 4,7 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO₃.
 0,0723 g „ liefern 6,9 ccm N₂ bei 24° und 759 mm.
 0,0592 g „ gaben 0,0180 g H₂O und 0,0998 g CO₂.



	Ir	Cl	N	H	C
Berechnet:	18,71	20,64	10,86	3,30	46,51
Gefunden:	18,79	20,48	10,72	3,40	45,95

Da sich das rutheniumchlorwasserstoffsäure Nitron erst nach mehrstündigem Stehen als gelbes kristallisiertes Salz ausscheidet, so lag der Gedanke nahe, zu prüfen, ob man mit Hilfe des Nitronsalzes das Ruthenium von den übrigen Edelmetallen trennen kann. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung von 1 g Natriumiridiumchlorid in 50 ccm Wasser mit 0,1 g Kaliumrutheniumchlorid versetzt und mit Nitronacetatlösung gefällt. Der sofort entstehende Niederschlag hatte die dunkelrote Farbe des Chloroirideates, doch ergab die Analyse des Salzes einen zu geringen Metallgehalt, nämlich 17,87% statt 18,71%. Es war also Chlororutheniat mitgefallen. Nimmt man die Fällung fraktioniert vor, so sind die ersten Niederschläge die an Ruthenium ärmsten. Eine glatte Trennung aber ist auf diesem Wege nicht zu bewerkstelligen.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1922.