

331. W. Palmaer: Ueber die Iridiumammoniakverbindungen. II.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Am Ende meiner letzten Mittheilung über die Iridiumammoniakverbindungen¹⁾ erwähnte ich, dass es mir gelungen sei, Roseoiridiumverbindungen darzustellen; über diese Salze werde ich nun berichten.

Bevor ich zur Beschreibung der Salze übergehe, will ich die Nomenclatur dieser Verbindungen etwas besprechen. Die »Roseoiridiumverbindungen« sind, wie auch die entsprechenden Rhodiumverbindungen, fast farblos und der Name »Roseo-« scheint daher wenig zutreffend. Aus demselben Grunde habe ich den Namen »Purpureoiridium« gegen »Iridiumpentamin« vertauscht. Da die »Roseo-«-verbindungen sich dadurch von der »Purpureo-«- (Pentamin-) Reihe unterscheiden, dass die ersteren 1 Mol. Wasser enthalten, so nenne ich sie bis auf Weiteres Aquopentaminverbindungen. Durch das Wort »Aquo« wird, wie es mir scheint, deutlich angegeben, dass Wasser ein Bestandtheil des Radicales sei und somit einen wesentlichen Einfluss auf den chemischen Charakter des Salzes ausübe. Ueber die Art der Bindung des Wassers, welche gegenwärtig unbekannt ist, wird nichts gesagt, aber der Gedanke, es solle als Hydrat- oder Krystallwasser vorhanden sein, wird doch ausgeschlossen; wäre es Hydratwasser, so könnte man ja die Verbindungen »Hydrate« nennen, während man Krystallwasser nicht besonders zu bezeichnen pflegt. — Jörgensen hat bekanntlich die Theorie aufgestellt, dass das Wasser in diesen Salzen dieselbe Function habe wie das Ammoniak und auf ähnliche Weise gebunden sei, was möglich ist, wenn man annimmt, dass der Sauerstoff in diesem Falle vierwerthig auftrete. Solche Verbindungen werden Oxine genannt²⁾. Obgleich diese Theorie die vorliegenden Thatsachen auf ausgezeichnete Weise erklärt und fast die einzige Deutung der Constitution dieser Salze zu sein scheint, welche auf dem Grunde der Valenztheorie aufgestellt werden kann, mag es doch das Beste sein, directe Beweise für die Existenz solcher Verbindungen abzuwarten, bevor man durch Einführen des Namens »Oxin« andeutet, dass der Sauerstoff auch tetravalent sein könne.

Aquopentaminsalze von Rhodium sind von Jörgensen dargestellt worden; beim Iridium habe ich seine Methode mit geeigneten Modificationen angewandt. Die Darstellung der Iridiumaquopentaminsalze gelingt nicht so leicht wie beim Rhodium, sondern erfordert besondere Vorsicht.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3819.

²⁾ Journ. für prakt. Chem., Neue Folge, [29], 419.

Durch Anwendung von Silberoxyd allein scheint es kaum möglich, alles Chlor aus dem Pentamintrichloride zu entfernen. Bei einem Versuche, der genau nach der von Jörgensen¹⁾ beim Rhodium gegebenen Vorschrift ausgeführt wurde, zerrieb ich 1 g Pentamintrichlorid 10 Minuten mit der doppelten berechneten Menge Silberoxyd; das Filtrat wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach völligem Erkalten mit fast gleichviel Silberoxyd 10 Minuten geschüttelt. Das Filtrat wurde mit Bromwasserstoffsäure angesäuert und erwärmt, wobei Krystalle ausfielen. Diese stellten aber das Pentaminchlorobromid, nicht, wie erwartet, das Tribromid dar. Die Krystalle verloren nichts an Gewicht bei 100° und die Analyse gab 40.49 pCt. Iridium; berechnet für $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{ClBr}_2$: 40.76 und für $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}_3$: 37.26. Bei der zweiten Behandlung mit Silberoxyd findet demnach keine Einwirkung statt. Es sei jedoch nicht unerwähnt, dass ich einmal, nach längerem Kochen des ersten Filtrates vom Silberoxyd, durch erneutes Schütteln, Filtriren und Ansäuern unter Abkühlung etwas Aquopentaminsalz gewonnen habe.

Erhitzt man aber das Filtrat von der ersten Behandlung mit Silberoxyd mit Natron, so wird auch das dritte Chloratom entfernt²⁾. Da durch Silberoxyd fast nur $\frac{2}{3}$ des Chlorgehaltes entfernt werden kann, so ist es natürlich das Beste, Silberoxyd gar nicht zu verwenden, sondern alles Chlor durch Erhitzen mit Natron- oder Kalilauge wegzunehmen. Auch dies gelingt aber nicht so leicht wie bei den entsprechenden Rhodiumverbindungen — d. h. durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Auch nach mehrstündigem Erhitzen mit Kalilauge auf dem Wasserbade wird z. B. das Pentamintrichlorid nur sehr wenig zersetzt. Erst nach andauerndem Kochen findet die Zersetzung statt.

Iridiumaquopentaminchlorid, $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2\text{Cl}_3$. 5 g Pentamintrichlorid wurden mit einer Lösung von 3.2 g Kalihydrat (gewöhnliches 80procentiges; ber. 2.2 g) in 50 ccm Wasser übergossen. Zuerst wurde 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt: beim Erkalten schied sich viel Salz aus, so dass nur eine sehr unbedeutende Einwirkung stattgefunden hatte. Dann wurde in einem Kolben unter Rückflusskühler 3 Stunden gekocht; nach dem Erkalten fiel noch etwas Salz aus. Nach weiterem zweistündigen Kochen blieb alles in der Lösung. Dieselbe war etwas braun; ein geringer, brauner, flockiger Niederschlag war entstanden. Ein in das Kühlerrohr gestecktes feuchtes Streifchen von rothem Lackmuspapier wurde schwach blau, ein Geruch nach Ammoniak konnte aber nicht wahrgenommen werden.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., Neue Folge, [27], 452, 453.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXIII, 3818.

Der geringe Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat mittelst Eis und Kochsalz abgekühlt, bis ein Theil gefroren war. Dann wurde allmählich und unter Rühren 30 ccm rauchender, 40procentiger Salzsäure zugegeben, wobei ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag entstand. Durch weiteren Zusatz von Säure wurde der Niederschlag nicht vermehrt. Die Temperatur ist bei etwa -5° zu halten. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und gewaschen, zuerst mit eiskalter 22procentiger Salzsäure, bis er kaliumfrei, und dann mit eiskaltem Alkohol, bis er säurefrei war. So wird etwa 3.7 g Aquopentaminchlorid oder 70 pCt. der berechneten Menge gewonnen.

Durch Fällen und Waschen mit schwächerer Salzsäure wird die Ausbeute beträchtlich herabgesetzt. Kalihydrat ist in diesem Falle dem Natron vorzuziehen, weil das gebildete Chlorkalium leichter in Salzsäure gelöst wird als Chlornatrium. Aus dem Filtrate vom Aquopentaminchlorid scheiden sich beim Erhitzen Krystalle von Pentaminchlorid ab.

Das Salz ist indessen noch nicht ganz rein, denn es löst sich in Wasser mit hellbrauner Farbe. Man löst daher den Niederschlag in wenig Wasser und versetzt unter Abkühlen auf 0° mit dem gleichen Volumen 40procentiger Salzsäure, wobei das Chlorid wieder ausfällt, diesmal in reinem Zustande.

Analyse: das zwischen Fliesspapier gepresste Salz verliert nichts an Gewicht während eines Tages an der Luft; auch nichts während zwei Tagen über Schwefelsäure. Bei 100° giebt es 1 Molekül Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.47	4.47 pCt.
Ir	50.18	50.17 »

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich: 0.37 g wurden nicht in 0.45 ccm Wasser, leicht aber in 0.55 ccm gelöst. Es fordert somit 1.2 bis 1.5 Theile Wasser zur Lösung.

Specifische Gewichtsbestimmungen: im Mittel wurde das spec. Gewicht gleich 2.494 bei $+15^{\circ}$ gefunden. Molecularvolumen = 161.4.

Messbare Krystalle habe ich nicht darstellen können; aus einer concentrirten Lösung scheiden sich beim Abkühlen weisse, salmiakähnliche Aggregate ab.

Verhalten gegen Reagentien: Eine 10procentige Lösung des Iridiumaquopentaminchlorides wurde mit den folgenden Reagentien versetzt:

1. Jodkalium: conc. Lösung fällt nicht; bei Zusatz von festem Salz entsteht sogleich weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag.

2. Platinchlorid: sofort reichlicher Niederschlag, aus gelben, glänzenden, flachen, zugespitzten Prismen bestehend.

3. Platinchlorid + Schwefelsäure: glänzende, dünne, hellgelbe, sechseckige Schuppen (auch Nadelchen) in reichlicher Menge schieden sich ab.

4. Iridiumchlorid: schmutzig grauer, amorpher Niederschlag.

5. Kaliumiridiumchlorid: sogleich braungelber, amorpher Niederschlag.

6. Goldchlorid: orangefarbene, kleine, rhombische Täfelchen fielen aus.

7. Ferrocyankalium: die Flüssigkeit wurde von weissen, glänzenden Krystallnadelchen erfüllt.

8. Ferricyankalium: rothbraune, zugespitzte oder schief abgeschnittene Prismen, die häufig zu Kreuzen zusammengewachsen waren, fielen aus.

9. Quecksilbercyanid: nach kurzer Zeit reichlicher Niederschlag von flachen, farblosen, oft rechtwinkelig abgeschnittenen, sternförmig gruppirten Prismen.

10. Kieselfluorwasserstoffsäure: fällt nicht; bei Zusatz von Weingeist entsteht ein weisser Niederschlag.

11. Ammoniumoxalat: nach einiger Zeit scheiden sich weisse, ästige Aggregate ab, die unter dem Mikroskope aus Kuben zusammengesetzt erscheinen.

12. Kaliumbichromat: sogleich schwarzer Niederschlag, der zuerst amorph und flockig war, aber dann in ein mikrokrystallinisches Pulver übergang. Die Flüssigkeit wurde braun.

13. Natriumpyrophosphat in geringer Menge erzeugt einen weissen, amorphen Niederschlag, der bei weiterem Zusatz zuerst gelöst wird, worauf glänzende, unregelmässige Krystallschuppen in reichlicher Menge ausfallen.

14. Baryumdithionat: fällt nicht.

15. Salzsäure (22procentige): fällt das Chlorid.

16. Salpetersäure (32procentige): reichlicher, krystallinischer Niederschlag, aus Aquopentaminnitrat bestehend.

17. Chlor: eine abgekühlte Lösung wurde mit Chlorwasser versetzt: sie wurde zuerst intensiv violett und dann dunkelblau, hellblau, blaugrün, grün und bei Zusatz von Ammon braun.

Zur Vergleichung mit den Reactionen der Pentaminverbindungen verweise ich auf meinen letzten Aufsatz¹⁾ und zur Vergleichung mit den »Roseorhodium«verbindungen auf die Abhandlung von Jörgensen, Journ. für prakt. Chem., Neue Folge, [34], 396, 400.

Beim Erhitzen auf 100° verliert das Chlorid, wie gesagt, Wasser und geht in Pentamintrichlorid über. Dies wird dadurch bewiesen, dass es nunmehr

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3815.

1. sich schwierig in Wasser löst;
2. mit Platinchlorid einen gelben, mikrokristallinen Niederschlag giebt;
3. mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen Niederschlag von dünnen, rhomboïdalen Schuppen giebt;
4. mit Kaliumbichromat einen flockigen, orangefarbenen Niederschlag giebt, welcher nachher krystallinisch wird;
5. durch Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium nicht gefällt wird;
6. mit Baryumdithionat einen Niederschlag von feinen, weissen Nadelchen giebt.

Auch beim Erwärmen des Iridiumaquopentaminchlorides in Lösung verliert es Wasser und geht in Pentaminchlorid über, welch' letzteres in krystallisirter Gestalt ausfällt.

Das Salz entspricht somit völlig den sog. Roseverbindungen von Kobalt, Chrom, Rhodium; das eintretende Wassermolekül übt einen wesentlichen Einfluss auf den chemischen Charakter aus.

Iridiumaquopentaminbromid, $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{O H}_2\text{Br}_3$, wird dargestellt durch Kochen des Pentamintrichlorides (auch das Chlorobromid und das Tribromid sind verwendet worden) mit der andert-halbfachen, berechneten Menge Kalihydrat und 10 Theilen Wasser, bis keine Krystalle beim Erkalten ausfallen. Die mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung wird mit $\frac{2}{3}$ Vol. 50procentiger Bromwasserstoffsäure versetzt; das ausgeschiedene Aquopentaminbromid wird abfiltrirt und zuerst mit 10procentiger, eiskalter Bromwasserstoffsäure, dann mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute ist besser als bei dem Chloride. Zur Reinigung wird das Bromid in kleinster Menge Wasser gelöst und wieder bei -5° durch das gleiche Volumen 50procentiger Bromwasserstoffsäure gefällt. Hierdurch werden etwa 90 pCt. wieder gewonnen.

Analyse: Zwischen Fliesspapier gepresstes Salz verliert im Exsiccator nichts an Gewicht, giebt bei 100° aber 1 Molekül Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.37	3.36 pCt.
Jr	37.42	37.26 »
Br	46.36	46.33 »

Das Salz ist in 4 Theilen Wasser löslich.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

3.027 bei $+20.2^\circ$

3.018 » $+20.0^\circ$

Mittel = 3.022 bei $+20.1^\circ$; Molecularvolumen = 177.4.

Messbare Krystalle habe ich nicht erhalten können.

Gegen die drei Reagentien, welche zum Erkennen und Unterscheiden der Pentamin- und Aquopentaminverbindungen am besten geeignet sind, verhält sich die Lösung des Bromides folgendermassen:

1. Ferricyankalium: sogleich reichlicher Niederschlag von rothbraunen Krystallen, welche zu ästigen, treppenförmigen Aggregaten vereinigt sind.

2. Natriumpyrophosphat: ganz wie das Iridiumaquopentaminchlorid.

3. Baryumdithionat: fällt nicht.

Das Bromid ist hiermit deutlich als ein Aquopentaminsalz charakterisirt.

Beim Erhitzen der Lösung geht das Salz grossentheils in Pentamintribromid über, welches ausfällt und auf ähnliche Weise wie bei dem Chloride indentificirt werden kann.

Durch Einwirkung concentrirter Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenem Rohre auf das Aquopentaminbromid habe ich ein gut krystallisirtes, leicht lösliches Salz gewonnen, welches das Iridiumhexaminbromid — $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_3$ — darstellen mag, aber noch nicht genügend untersucht worden ist.

Iridiumaquopentaminnitrat, $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2(\text{NO}_3)_3$. Zu einer Lösung von Aquopentaminhydrat, durch Kochen eines Pentaminsalzes (z. B. des Trichlorides) mit Kalilauge dargestellt, wird unter Abkühlen auf -5° das gleiche Volumen 32procentiger Salpetersäure gegeben. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit 5procentiger Salpetersäure und dann mit Alkohol gewaschen.

Man gewinnt auch das Salz, indem man eine Lösung von Aquopentaminchlorid in 3 Theilen Wasser unter Abkühlen mit dem gleichen Volumen 32procentiger Salpetersäure fällt. So werden etwa 95 pCt. vom Gewicht des Chlorides oder 80 pCt. der berechneten Menge an Aquopentaminnitrat erhalten. Diese Reaction ist von besonderem Interesse, weil dadurch bewiesen wird, dass im Aquopentaminchloride alle drei Chloratome ebenso leicht gegen andere Radicale vertauscht werden können, wie dies bei den übrigen, analogen Verbindungen (den »Roseosalzen«) der Fall ist.

Unter dem Mikroskope erscheint der Niederschlag krystallinisch und zwar aus fast rechtwinkligen, rhombischen Kryställchen zusammengesetzt.

Durch eine qualitative Probe (Glühen mit Soda u. s. w.) wurde die Abwesenheit von Chlor dargelegt. Gegen Ferrosulfat und Schwefelsäure verhielt sich das Salz wie ein Nitrat.

Analyse: Zwischen Fliesspapier gepresstes Salz verliert über Schwefelsäure etwas an Gewicht und giebt bei 100° 1 Molekül Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.88	3.73 pCt.
N (nach dem Trocknen bei 100°)	24.41	24.14 »

Ein Theil Salz löst sich in etwa 10 Theilen Wasser von + 17°.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

	2.460 bei + 16.9°
	2.460 » + 18.0°

Molecularvolumen = 195.9 bei + 17.5°.

Eine 5procentige Lösung des Nitrates wurde mit den folgenden Reagentien versetzt.

1. Salpetersäure: fällt das unveränderte Salz.
2. Ferricyankalium: erzeugt einen reichlichen Niederschlag von rothbraunen, ziemlich langen Prismen, die zu ästigen Aggregaten vereinigt sind; doch kommen auch einzelne Krystalle von derselben Form wie bei dem Aquopentaminchloride vor.
3. Natriumpyrophosphat: wie bei dem Aquopentaminchloride. Aus verdünnter Lösung gefällt, sind die Schuppen deutlich sechsseitig.
4. Baryumdithionat: fällt nicht.

Beim Glühen verpufft das Salz mit Heftigkeit unter starker Feuererscheinung.

Beim Kochen der Lösung wird das Salz theilweise und beim Erhitzen des trockenen Salzes auf 100° vollständig in

Iridiumpentamintrinitrat, Ir(NH₃)₅(NO₃)₃, verwandelt. Die Zusammensetzung wird durch die oben angeführte, mit bei 100° getrocknetem Aquopentaminnitrat ausgeführte Stickstoffbestimmung bewiesen. Durch Fällung der Lösung mit Salpetersäure bereitet, bildet es mikroskopische, quadratische Kryställchen.

Eine gesättigte Lösung wurde bereitet, indem man das Salz während drei Tagen unter zeitweiligem Umschütteln in Berührung mit Wasser liess. Ich fand, dass 1 L Lösung 2.86 g Salz enthält und dass 1 g Salz in 349. 4 Theilen Wasser bei + 16° löslich ist.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

	2.515 bei + 17.8°
	2.506 » + 18.7°;

Mittel = 2.510 bei + 18.3°; Molecularvolumen = 184.9.

Eine gesättigte Lösung des Salzes wurde mit den folgenden Reagentien versetzt:

1. Salpetersäure: fällt das Salz.
2. Salzsäure (rauchende): sogleich weisser Niederschlag, aus kleinen, quadratischen Krystallen zusammengesetzt (Nitratochlorid?).
3. Platinchlorid: hellgelbe, ausgezogen sechsseitige Krystalle fielen aus.
4. Goldchlorid: grosse, rhomboïdale, ausgezogene, gelbe Prismen schieden sich ab.

5. Quecksilberchlorid: fällt nicht.
6. Quecksilbercyanid: fällt nicht.
7. Ferrocyankalium: fällt nicht.
8. Ferricyanikalium: fällt nicht.
9. Ammoniumoxalat: geringer, mikrokrystallinischer, weisser Niederschlag.
10. Natriumpyrophosphat: fällt nicht.
11. Baryumdithionat: fast sogleich fielen in reichlicher Menge kurze Krystallnadeln aus, die oft zu kreuzförmigen Aggregaten vereinigt waren.
12. Chlor: erzeugt violette Farbe.

Es ist schon gesagt, dass aus der Lösung des Aquopentamin-nitrates beim Kochen das Pentaminnitrat ausgeschieden wird. Eigenthümlicher Weise lässt sich auch die umgekehrte Reaction, wie Jörgensen bei den Rhodiumverbindungen angiebt¹⁾, durchführen, indem das Pentaminnitrat beim Kochen der Lösung grösserentheils in Aquopentaminnitrat übergeht. 0.05 g Pentaminnitrat wurde mit 10 ccm Wasser 1 Stunde gekocht, wonach die Lösung zur Hälfte abgedampft und auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde, ohne dass sich etwas abschied; 17.5 ccm Wasser von Zimmertemperatur sind jedoch erforderlich um 0.05 g Pentaminnitrat zu lösen. Die Löslichkeit war somit beträchtlich vermehrt worden. Die Lösung gab nunmehr einen reichlichen Niederschlag mit Ferricyanikalium und Natriumpyrophosphat, aber nur einen unbedeutenden Niederschlag mit Baryumdithionat — der grössere Theil des Salzes war somit in Aquopentaminnitrat übergeführt worden.

Zur besseren Uebersicht werden unten die gefundenen Löslichkeitsverhältnisse und Molecularvolumina der untersuchten Chloride, Bromide und Nitrate der Aquopentamin- und Pentaminreihen zusammengestellt. Da aber diese Bestimmungen bei etwas wechselnder Temperatur ausgeführt worden sind, so ist es nicht zu erwarten, dass etwa vorhandene Regelmässigkeiten besonders scharf hervortreten mögen.

Löslichkeit. Die Zahlen geben an, wie viele Gramm Wasser erforderlich sind, um 1 g des Salzes bei Zimmertemperatur zu lösen.

	Chlorid	Bromid	Nitrat
Aquopentamin	1.3	4	10
Pentamin	153	352	349
Molecularvolumina:			
	Chlorid	Bromid	Nitrat
Aquopentamin	161.4	177.4	195.9
Pentamin	143.3	159.6	184.9
Differenz (1 Mol. Wasser)	18.1	17.8	11.0.

Upsala. Universitäts-Laboratorium, im Juni 1891.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. Neue Folge, 34,407.