

Die beiden Säuren stimmen also nicht nur im Drehungssinn, sondern, da die Bedingungen in beiden Fällen die gleichen waren, auch in den absoluten Werten der spez. Drehung recht gut überein. Eine wesentliche Racemisierung hatte somit bei den Umwandlungen nicht stattgefunden.

Hr. Prof. Windaus war so liebenswürdig, mir einen Teil des benötigten Histidins zu überlassen. Auch hatte ich mich weiter der Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und die Japan-Stiftung zu erfreuen, wofür ich meinen ergebensten Dank ausspreche.

43. W. Manchot und J. König: Über Verbindungen von Kohlenoxyd mit Osmiumchlorür.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1924.)

Im Zusammenhang mit unserer kürzlich veröffentlichten Arbeit über Verbindungen von Kohlenoxyd mit Rutheniumhalogeniden haben wir die Reaktion des Kohlenoxydes mit Osmiumtrichlorid untersucht. Sie hat uns zur Auffindung einer Osmium-Kohlenoxyd-Chlorverbindung geführt.

Wird über Osmiumtrichlorid in der Wärme Kohlenoxyd geleitet, so macht sich bei 220° Reaktion bemerkbar, erkenntlich an dem Auftreten einer geringen Menge von weißem Sublimat. Durch Erhöhung der Temperatur wird dessen Menge vermehrt. Bei 270° ist die für die Umsetzung günstigste Temperatur. Von 300° an wird an der auftretenden Schwärzung eine beginnende Zersetzung bemerkbar, welche bei weiterer Temperatursteigerung durch Bildung eines Metallspiegels immer deutlicher wird. Die Umsetzung von 1 g Osmiumtrichlorid wird bei 270° in etwa 8 Stdn. vollständig. Es bleibt kaum noch ein Rückstand in dem Schiffchen zurück, während sich die Wände des Rohres mit einer schön krystallisierten Substanz bedecken, welche größtenteils weiß, in der Nähe der erhitzten Stelle jedoch bräunlich erscheint. Hierbei erwies es sich für die Schnelligkeit des Reaktionsverlaufes eher vorteilhaft, das Kohlenoxyd im feuchten als im getrockneten Zustand zur Anwendung zu bringen.

Das so erhaltene Produkt läßt unter dem Mikroskop schöne, kurze, säulenförmige Prismen erkennen. Daneben treten lange Nadeln auf, welche jedoch selten einen einheitlichen Eindruck machen, sondern meist als komplizierte Verwachsungen oder in Umwandlung begriffene Krystalle anzusehen sein dürften, da die Nadeln meistens an den Kanten mit zahnartigen Auswüchsen, ähnlich wie die Schneide einer Säge, bedeckt sind. Immerhin läßt die mikroskopische Betrachtung eines solchen Produktes zunächst im unklaren, ob mehrere Verbindungen vorliegen. Jedoch wiesen die etwas schwankenden Resultate der ersten Analysen ebenfalls auf Nichteinheitlichkeit des Rohproduktes hin. Eine Reinigung ließ sich durch Extrahieren mit Tetrachlorkohlenstoff erreichen. Bei mehrmaligem Auskochen mit Tetrachlorkohlenstoff hinterblieb der weitaus größere Teil mit rein weißer Farbe und machte auch unter dem Mikroskop jetzt einen einheitlicheren Eindruck wie vorher.

Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb ein gelber, fast dunkelgelber Rückstand, welcher unter dem Mikroskop ebenfalls sehr deutlich krystallisiert

erscheint. Beim schnellen Verdampfen des Lösungsmittels erkennt man unter dem Mikroskop dicke, platte, rhombenförmige Krystalle. Das durch Auskochen mit Tetrachlorkohlenstoff gereinigte Produkt schmolz bei 269 bis 273°, wobei zunächst Dunkelfärbung, bei 280° Aufblähen und weiterhin Schwärzung und Spiegelbildung auftritt. Die in Chlorkohlenstoff etwas leichter lösliche Substanz schmolz etwas schärfer bei 252° (Rohprodukt 249°) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, während sich in dem kälteren Teile des Röhrchens ein gelblichbraunes Sublimat absetzte. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden mit Hilfe eines Aluminiumblockes ausgeführt, in welchen das Thermometer neben der im Capillarröhrchen befindlichen Substanz von oben eingeführt war, während die Beobachtung durch eine seitlich beleuchtete Öffnung stattfand.

Der in Chlorkohlenstoff löslichere Teil wurde nur in ziemlich geringer Menge erhalten, und es wurde deshalb seine nähere Untersuchung zunächst unterlassen.

Aus den Extraktionslaugen krystallisierte beim langsamen Eindunsten allmählich eine völlig farblose, prachtvoll krystallisierte Osmiumverbindung aus, welche lange, spitze Nadeln bildet und in Wasser leicht löslich ist. Es liegen also jedenfalls mehrere Kohlenoxyd-Verbindungen vor.

Wir haben uns zunächst mit dem Hauptprodukt, d. h. mit der beim Auskochen mit Chlorkohlenstoff hinterbleibenden, vollständig farblosen Substanz beschäftigt. Ihre Analyse bietet beträchtliche Schwierigkeiten. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale destillierten metallhaltige Produkte bis in das Chlorcalciumrohr hinein, und selbst die dahinter befindliche Lauge im Kaliapparat war noch gelb gefärbt. Beim Öffnen des Rohres machten sich Dämpfe von Osmiumtetroxyd zumal am Geruch sehr stark bemerkbar.

Zur Analyse wurde die Substanz durch Erhitzen mit ca. 60-proz. halogenfreier Natronlauge über freier Flamme aufgeschlossen und mit etwa dem 10-fachen Volumen Alkohol versetzt. Hierauf wurde etwa 5—6 Stdn. auf schwach siedendem Wasserbad erhitzt, wobei der Niederschlag sich vollständig klar absetzte und sehr gut filtrierbar wurde. Er wurde in einem Zuckerröhrchen über Asbest abfiltriert, mit Wasser, dann mit verd. Essigsäure und nochmals mit Wasser ausgewaschen und durch Erhitzen im Wasserstoff-Strom zu Metall reduziert. Da es sich zeigte, daß in einem so behandelten Röhrchen nach einiger Zeit ein Wasserbeschlag auftrat, wurde während des Abkühlens der Wasserstoff durch Kohlensäure, aus Bicarbonat entwickelt, verdrängt. Es scheint, daß das Metall etwas Wasserstoff verschluckt, welcher bei gewöhnlicher Temperatur durch das Zutreten der Luft Wasser liefert. Der Vergleich der Gewichte, welche bei Abkühlen in Wasserstoff einerseits und in Kohlensäure andererseits entstanden, ergab bei sofortiger Wägung nach der zum Abkühlen erforderlichen Zeit keinen Unterschied. Die vorerwähnte Behandlung der alkalischen Schmelze ist wichtig, weil nur unter Einhaltung dieser Bedingungen es sich sicher vermeiden ließ, daß der aus der alkalischen Flüssigkeit zu filtrierende Niederschlag teilweise kolloidal durch das Filter lief. Eine andere Schwierigkeit ergab sich, wenn die Schmelze im Silbertiegel ausgeführt wurde, indem der Osmium-Niederschlag dann hartnäckig an dem Metall haften blieb und auf quantitative Weise nicht mehr zu entfernen war. Es mußte die Schmelze deshalb im Porzellantiegel

ausgeführt werden. Aus dem alkalischen Filtrat wurde nach Zusatz von Salpetersäure das Chlor in Form von AgCl ausgefällt.

Die nach gewonnener Übung und Erfahrung am einwandfreisten durchgeführten Analysen führen auf die Formel $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$. Über das Verhältnis zwischen Osmium und Chlor besteht hierbei gar kein Zweifel. Dagegen liegen die Werte für eine Verbindung $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ denjenigen für die eben angegebene Formel immerhin ziemlich nahe. Wollte man versuchen, durch Anwendung einer größeren Einwaage für die Analyse dieser Schwierigkeit zu begegnen, so würde der Vorteil eines Herabdrückens der prozentualen Fehler mehr als kompensiert werden durch die zugleich erheblich wachsende Schwierigkeit, noch größere Substanzmengen in den analytischen Operationen einwandfrei zu bewältigen.

Man könnte aus theoretischen Erwägungen wegen der großen Beständigkeit der Verbindung vielleicht geneigt sein, der Formel mit dem Viererkomplex den Vorzug zu geben oder auch zu der Annahme neigen, daß ein Gemenge der Verbindung $\text{Os}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ mit $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ vorliegt. Dies würde zufolge den besten der erhaltenen Analysen-Werte voraussetzen, daß etwa die Hälfte der mit Chlorkohlenstoff extrahierten Substanz noch aus der kohlenoxyd-ärmeren Verbindung $\text{Os}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ besteht, was in Anbetracht des einheitlichen Aussehens der mit Chlorkohlenstoff gereinigten Substanz nicht wahrscheinlich ist.

Zweifellos entsteht jedoch bei der Reaktion nebenher eine andere, vermutlich kohlenoxyd-ärmere Verbindung, die sich durch fraktionierte Behandlung des Reaktionsproduktes mit einem Lösungsmittel wie Chlorkohlenstoff dürfte bekommen lassen, was indessen verhältnismäßig große Substanzmengen erfordert.

Wir möchten uns vorbehalten, hierauf zurückzukommen, und bei dieser Gelegenheit zugleich erwähnen, daß wir auch bei den Ruthenium-Kohlenoxyd-Verbindungen Andeutungen für die Existenz von Kohlenoxyd-Verbindungen mit anderem CO-Gehalt als den beschriebenen Verbindungen entspricht, beobachtet haben.

0.2132 g Sbst.: 0.1173 g Os, 0.1779 g AgCl . — 0.1831 g Sbst.: 0.1013 g Os, 0.1510 g AgCl . — 0.1629 g Sbst.: 0.0910 g Os, 0.1388 g AgCl .

$\text{OsCl}_2(\text{CO})_3$. Ber. Os 55.20, Cl 20.51. Gef. Os 55.0, 55.3, 55.8, Cl 20.6, 20.4, 21.0.

Die in der Hauptmenge auftretende Kohlenoxyd-Verbindung, deren Analyse nach Vorstehendem zu der Formel $\text{OsCl}_2(\text{CO})_3$ führte, ist durch ihre außerordentliche Beständigkeit charakterisiert, in welcher sie derjenigen des Rutheniums ähnlich ist, sich aber von der des Iridiums, welche anschließend beschrieben werden soll, sehr scharf unterscheidet. Beim vorsichtigen Erhitzen in sauerstoff-freier Atmosphäre ist sie unzersetzt sublimierbar. Beim Erhitzen im Reagensrohr an der Luft zersetzt sie sich unter Feuererscheinung. Noch schöner ist die Verbrennung, wenn man die Substanz in ein mit Sauerstoff gefülltes und stark erhitztes Reagensrohr einwirft. Man bekommt dann eine schöne Feuererscheinung, während sich die Wände des Rohres mit einem glänzenden Metallspiegel überziehen. Trägt man die Substanz in ammoniakalische Silberlösung ein, so wird diese geschwärzt. Beim Erhitzen in sauerstoff-freiem Stickstoff im Verbrennungsrohr zersetzt sie sich nach vorangehendem Schmelzen ebenfalls vollkommen unter Abscheidung eines glänzenden Metallspiegels, wenn man vor der Substanz noch ein längeres Stück Rohr auf Rotglut erhitzt. Vorgelegte ammoniakalische

Silberlösung wird dann geschwärzt, was auf die Abspaltung von Kohlenoxyd bei dieser Art der Zersetzung hinweist. Gegen Wasser und Säuren verhält sie sich ziemlich indifferent selbst beim Erhitzen und ist darin kaum löslich.

In Natronlauge dagegen löst sie sich schon in der Kälte sehr leicht. Aus der Lösung kann nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das gesamte Chlor in Form von AgCl ausgefällt werden. Die beiden Chloratome der Verbindung sind somit in der Form des Ions gebunden. Der Metallkohlenoxyd-Komplex selbst ist ganz außerordentlich stabil. Aus der alkalischen Lösung konnte selbst beim Erwärmen weder durch Formaldehyd, noch durch Hydrazin oder Hydroxylamin das Metall abgeschieden werden, während das ebenfalls in überschüssiger Natronlauge lösliche Dichlorid und Trichlorid des Osmiums hierbei sofort reduziert werden. Auch gegen konz. Schwefelsäure ist die Substanz sehr widerstandsfähig.

Das Verhalten der in den Chlorkohlenstoff-Laugen gelösten Produkte ist in mancher Beziehung ein anderes, weist gleichwohl aber darauf hin, daß auch hier Kohlenoxyd-Verbindungen vorliegen.

Für alle sechs Platinmetalle mit Ausnahme des Rhodiums ist, da in der nachfolgenden Arbeit eine Kohlenoxyd-Verbindung des Iridiums beschrieben wird, somit jetzt bekannt, daß sie Kohlenoxyd-Derivate bilden. Wir möchten deshalb diese Gelegenheit benutzen, um zu erwähnen, daß nach unseren Versuchen auch das Rhodium eine Verbindung dieser Art zu bilden vermag, auf welche wir baldmöglichst zurückkommen wollen.

44. W. Manchot und H. Gall: Über Metall-Kohlenoxyd-Salze, IX. ¹⁾: Über eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Iridiumchlorür.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1924.)

Zugleich mit den Untersuchungen über die Kohlenoxyd-Verbindungen von Ruthenium und Osmium habe ich mit H. Gall die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Iridiumtrichlorid untersucht. Auch hier gelang es, eine wohldefinierte Kohlenoxyd-Verbindung zu erhalten, welche jedoch in ihren chemischen Eigenschaften von den Verbindungen des Rutheniums und Osmiums sehr verschieden ist.

Setzt man wasserfreies Iridiumtrichlorid, nach Angaben von Wöhler²⁾ bereitet, der Einwirkung von Kohlenoxyd aus, so machen sich bei etwa 120° die ersten Anzeichen einer Einwirkung bemerkbar, welche sich daran zu erkennen gibt, daß auf der dunklen Masse des Chlorids kleine, farblose Nadeln wachsen, die bald auch auf den Wänden des Rohres sich absetzen. Mit steigender Temperatur wird die Reaktion stärker. Für die Gewinnung des Produktes erwies sich die Temperatur von 150° am günstigsten. An den Wänden des Rohres setzt sich ein prächtig krystallisiertes Produkt ab, bestehend aus glänzenden, stark lichtbrechenden Nadeln, welche schließlich das Rohr quer durchwachsen und eine Länge von 0.5 cm, zuweilen fast 1 cm erreichen. Notwendig ist es bei der Darstellung, das Kohlenoxyd auf das peinlichste zu trocknen, weil das Produkt gegen Wasser außerordentlich empfindlich ist. Schon beim Herausbringen an feuchte Luft, beim Darüber-

¹⁾ Frühere Mitteilungen vergl. B. 57, 2130 [1924].

²⁾ B. 46, 1577 [1913].