

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  $\text{AgCl}$  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. <sup>1)</sup>: 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 Wöhler<sup>2)</sup> 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-

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen vergl. B. 57, 2130 [1924].

<sup>2)</sup> B. 46, 1577 [1913].

hauchen, fängt es an, grau bis tief schwarz zu werden. Man muß sich daher bei dem Herausnehmen aus dem Rohr sehr beeilen, es in ein trockenes Gefäß überzuführen, was auch manchmal mißlingt. Die Menge des entstehenden Produktes ist gering, weil die Einwirkung sehr langsam verläuft, und man benötigt viele Stunden, um auf einmal etwa 0.1 g zu bekommen. Durch Anwendung einer höheren Temperatur läßt sich die Reaktion zwar beschleunigen, aber es tritt dann auch vermehrte Zersetzung ein, welche ab 200° deutlich wird und schließlich zum Absetzen eines glänzenden, schwarzen Metallspiegels auf der Rohrwand führt. Man kann also bei genügend langer Einwirkung schließlich das gesamte Ausgangsmaterial verflüchtigen und in einen fein verteilten Zustand überführen.

Das Produkt enthält Iridium, Chlor und Kohlenoxyd, welches letztere beim Einwerfen in Wasser lebhaft entweicht. Gleichzeitig entsteht ein schwarzer Niederschlag, während das gesamte Chlor in Lösung geht. In ganz trockenem Raum über Phosphorpentoxyd lassen sich die Krystalle lange aufbewahren. Bei der Einwirkung von Feuchtigkeit behalten die Nadeln den äußeren Umriß noch lange bei, indem die entstehende schwarze Schicht das Innere des Krystalls vor weiterer Zersetzung schützt. Charakteristisch ist das Verhalten solcher schwarz gewordener Krystalle gegen konz. Salzsäure. Diese löst die schwarze Umhüllung auf, wobei die weiße Farbe der Nadeln wieder auftritt. Diese zersetzen sich in der konz. Salzsäure nur mit sehr langsamer Gasentwicklung. Gibt man jedoch jetzt zu der Salzsäure Wasser, so werden die Nadeln augenblicklich schwarz, Das bei der Einwirkung von Wasser auftretende Gas ist Kohlenoxyd. Auch bei der Einwirkung von konz. Kalilauge ist die Gasentwicklung sehr stark. Leitet man das entwickelte Gas in ammoniakalische Silberlösung ein, so wird diese geschwärzt. Ebenso tritt natürlich Schwärzung ein, wenn man die Substanz direkt in ammoniakalische Silberlösung einträgt, wobei die Schwärzung sowohl von dem Auftreten des Iridium-Niederschlages als von der Reduktion der Silberlösung herrührt. Beim Durchleiten des mit Wasser entwickelten Gases durch wasserfreies Jodpentoxyd bei 170—180° wird Jod frei gemacht.

Die Verbindung hält also das Kohlenoxyd viel lockerer gebunden als die von Manchot und König beschriebenen Verbindungen des Rutheniums und des Osmiums.

Beim Erhitzen schmilzt die Substanz bei 140° zu einer braunen Flüssigkeit unter Gasentwicklung. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie; noch lebhafter, wenn man die Substanz in ein mit Sauerstoff gefülltes Reagenrohr einwirft. Dabei treten Feuererscheinung und ein glänzender Metallspiegel auf.

Zur Analyse wurde die Substanz mit halogen-freiem Ätznatron im Silbertiegel geschmolzen, wobei die Masse durch die Entwicklung des Kohlenoxyds direkt schäumt. Aus der erkalteten und verdünnten Lösung wurde der Niederschlag abfiltriert und im Schiffchen im Sauerstoff-Strom erhitzt, um etwaige Spuren kohlenstoff-haltigen Materials zu verbrennen und darauf im Wasserstoff-Strom zu Metall reduziert. Die so erhaltenen Analysenwerte sind etwas hoch ausgefallen, was auf einen geringen Alkaligehalt des zur Wägung gebrachten Metalls zurückzuführen ist, wie sich beim Befeuchten des im Schiffchen befindlichen Rückstandes und Prüfen mit Lackmuspapier zeigte. Doch lassen sie über die Zusammensetzung keinen Zweifel, wie auch die Zersetzung mit Wasser (vergl. unten) bestätigt. Das Chlor wurde im

alkalischen Filtrat von dem Iridium-Niederschlag nach dem Ansäuern mit Salpetersäure als  $\text{AgCl}$  gefällt. Seine Menge entspricht genau 2 Atomen.

Das bei der Zersetzung mit Wasser auftretende Kohlenoxyd wurde nach der Jodpentoxyd-Methode bestimmt. Das Resultat fiel etwas niedrig aus, läßt aber in Kombination mit dem übrigen Analysenergebnis keinen Zweifel über die Zusammensetzung des Produktes. Der Fehlbetrag könnte auch davon herrühren, daß bei der Zersetzung mit Wasser neben  $\text{CO}$  ein wenig  $\text{CO}_2$  auftritt.

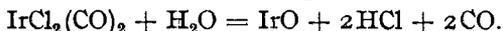
0.1201 g Sbst.: 0.0732 g Ir, 0.1081 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0792 g Sbst.: 0.0482 g Ir, 0.0710 g  $\text{AgCl}$ .

Durch Zersetzung mit Wasser wurden folgende Werte erhalten:

0.0912 g Sbst.: 0.0547 g Ir, 0.0810 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0563 g Sbst.: 12.19 ccm  $n'_{100}$  Thiosulfat.

$\text{IrCl}_2(\text{CO})_2$ . Ber. Ir 60.34, Cl 22.16, CO 17.50.  
Gef. „ 60.95, 60.86, 59.98, „ 22.26, 22.18, 21.97, „ 15.15.

Bei der Einwirkung des Wassers wird also das gesamte Chlor, 2 Atome, in Form von Salzsäure zugleich mit dem  $\text{CO}$  abgespalten. Die Zersetzung mit Wasser verläuft demnach in der Hauptsache nach der Reaktion:



Vermutlich entsteht also hierbei das in der Literatur als zweifelhaft bezeichnete Iridiumoxydul bzw. ein Hydrat desselben. Hiefür spricht, daß der bei der Zersetzung mit Wasser entstehende schwarze Niederschlag sich bis auf einen ganz geringen Rest in Salzsäure löst.

Durch unsere Arbeiten über die Kohlenoxyd-Verbindungen der Platinmetalle ist also jetzt eine vom Osmium über Iridium und Platin bis zum Quecksilber reichende Reihe von Elementen, welche Kohlenoxyd-Derivate bilden, hergestellt. In dieser Reihe ist nur beim Gold noch eine Lücke. Wir möchten deshalb bei dieser Gelegenheit gleich erwähnen, daß wir auch vom Gold eine ähnliche Verbindung bekommen haben, deren nähere Beschreibung wir in einiger Zeit zu liefern gedenken.

#### 45. Eduard Zintl und August Rauch: Anmerkung zu unserer Mitteilung »Zur Theorie der konstitutiven Färbung«.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. November 1924.)

In der genannten Mitteilung<sup>1)</sup> sollte zwar keine vollständige Übersicht über die Theorien der konstitutiven Färbung gegeben werden, doch möchten wir die angeführte Literatur dahin ergänzen, daß W. Biltz<sup>2)</sup> das von K. A. Hofmann gegebene Material durch Beispiele an fast allen anorganischen Stoffklassen einschließlich der Elemente erweitert und hieraus die Folgerung gezogen hat, daß die Ursache der Färbung in dem Vorhandensein nicht voll ausgenützter oder schwacher Elektrovalenzkräfte zu erblicken sei.

<sup>1)</sup> B. 57, 1739 [1924].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 127, 169, 372 [1923].