

# Über einige neue Verbindungen des Iridiums und Rhodiums

von

**Oskar v. Fraenkel.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1913.)

Weiland Hofrat Skraup hatte mich seinerzeit beauftragt, einige Komplexverbindungen des Iridiums und Rhodiums mit organisch substituiertem Ammoniak herzustellen und aus meinen Versuchen auf diesem Gebiete resultierte eine Reihe bisher unbekannter, wohlcharakterisierter Salze. Verbindungen dieser Art sind schon seit längerer Zeit bekannt; so hat Vincent<sup>1</sup> Doppelsalze<sup>2</sup> der Iridium- und Rhodiumchlorwasserstoffsäure mit den Chloriden des Mono-, Di- und Trimethylamins beschrieben.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist analog jener der entsprechenden Alkalisalze. Die Iridiumsalze leiten sich vom Typus  $(\text{IrCl}_4) \cdot 2\text{HCl}$  ab, während Rhodiumsalze verschiedener Konstitution bekannt sind; sie leiten sich ab: von der lange bekannten Rhodiumchlorwasserstoffsäure  $(\text{RhCl}_3) \cdot 3\text{HCl}$ , dann von einer Säure  $(\text{RhCl}_3) \cdot 4\text{HCl}$ , deren Alkalisalze von Claus,<sup>3</sup> Th. Wilm<sup>4</sup> und deren Methylaminsalz auch von Vin-

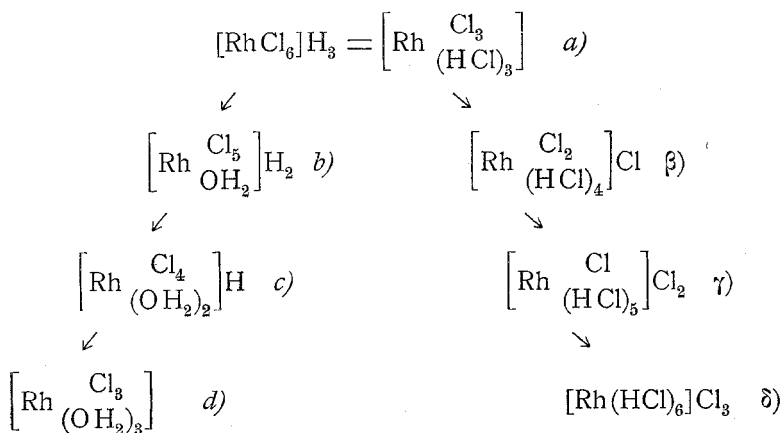
<sup>1</sup> C. r., 100, 112 (1885); 101, 322 (1886).

<sup>2</sup> »Chlorures doubles«.

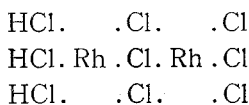
<sup>3</sup> Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Festschrift zur Jubelfeier des 50jährigen Bestehens der Universität Kasan, erschienen 1854 in Dorpat bei E. J. Karow, 102 Seiten stark.

<sup>4</sup> Ber. 16, II, 3033 ff. (1883).

cent untersucht wurden; eine Säure  $(\text{RhCl}_3) \cdot 2\text{HCl}$ , wasserfrei<sup>1</sup> und an ein Wassermolekül gebunden,<sup>2</sup> ist in Form ihrer Alkalisalze wiederholt dargestellt worden und ich konnte endlich die Existenz eines vierten Typus  $(2\text{RhCl}_3) \cdot 3\text{HCl}$  feststellen. Alle diese Typen entstehen entweder durch Salzsäure- oder Wassereinlagerung in die Koordinationssphäre des Rhodiumatoms des Rhodiumchloridtrichlorhydrats:



Die vier oben genannten Typen entsprechen den Formeln  $a$ ,  $\beta$ ,  $b$  (das wasserfreie Salz Leidié's gehört zu den sehr zahlreich bekannten unvollständigen Typen<sup>3</sup>) und  $\delta$ ; die Säure



leitet sich vom Typus  $[\text{Rh}(\text{HCl})_6]\text{Cl}_3$  beim Ersatz dreier Wasserstoffatome durch ein dreiwertiges Rhodiumatom ab.

Die Auffassung der besprochenen Salze als Affinitätsverbindungen findet darin ihre Stütze, daß beim Versetzen der Lösung irgendeines der Körper mit Silbernitrat entweder nur ein rhodiumhaltiges Silbersalz ausfällt, oder aber ein Gemisch

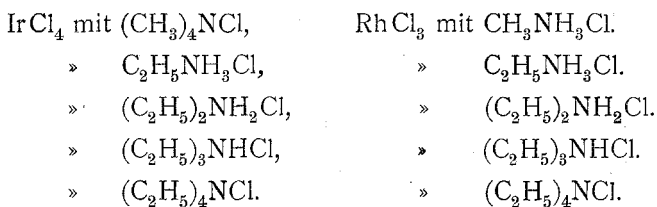
<sup>1</sup> Leidié, C. r., 106, 1079 (1888); Seubert und Kobbé, Ber. 23, 2557 (1890).

<sup>2</sup> Gutbier und Hüttlinger, Ber. 41, 210 (1908).

<sup>3</sup> Privatmitteilung von A. Werner.

eines solchen mit Chlorsilber, nie aber Chlorsilber allein, was wohl der Fall sein müßte, wenn es sich um Doppelsalze handelte. Dieses Verhalten zeigen die Platin-, Iridium- usw. Doppelverbindungen und es war auch bereits Vincent aufgefallen, weshalb er zum Zwecke der Halogenbestimmung erst die Doppelverbindung mittels der Sodaschmelze zerstörte.

Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende Verbindungen:



Die Darstellung der Körper glückte in der Regel beim Zusammenbringen der wässerigen oder alkoholischen Lösungen der Komponenten, welche in beiden Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Infolge der geringen mir zur Verfügung stehenden Mengen der Edelmetallsalze konnte ich mich nicht darauf einlassen, die Erzielung wohlausgebildeter, größerer Krystalle anzustreben, die Identität der mir vorgelegenen Körper ließ sich zweifellos feststellen.

Zur Feststellung der Zusammensetzung genügte in der Regel die Bestimmung des Gehaltes an Metall und Halogen. So oft die hierbei erhaltenen Zahlen den Erwartungen nicht entsprachen, wurden die Bestimmungen wiederholt und komplette Analysen ausgeführt. Die Feststellung des Gehaltes an Metall und Chlor wurde — zum Teil auch der beschränkten Materialmengen halber — stets in einer Probe durchgeführt; das Prinzip der Methode besteht im wesentlichen darin, daß die Doppelverbindungen durch Hitze in Metall, Chlor<sup>1</sup> und flüchtiges Chlorid zersetzt werden, wovon das im Schiffchen zurückbleibende Metall einerseits als solches, die durch Destillation, beziehungsweise Sublimation erhaltenen chlorhaltigen Bestand-

<sup>1</sup> Welches durch darübergeliteten Wasserstoff sofort in Salzsäuregas übergeführt wird.

teile andererseits als Chlorsilber bestimmt werden.<sup>1</sup> Bei vorsichtigem Erhitzen gelingt es in der Regel, den sublimierbaren Bestandteil unzersetzt in die Vorlage zu treiben, wobei eine geringe Dunkelfärbung — die mir übrigens nur selten untergekommen ist — oder Kohleabscheidung nichts schadet, wenn man im Wasserstoffstrom arbeitet und dafür Sorge trägt, daß das Gasgemisch immer über ein Stück glühenden Platins (in diesem Falle des Schiffchens selbst), feinverteilten Metallschwammes (wie er bei der Analyse selbst im Schiffchen entsteht) oder über eine Schicht von Platinasbest streiche. Die Zusammenstellung der Apparatur, wie sie sich nach wiederholten Erfahrungen am besten bewährt hat, war folgende.

Ein kleiner Blasenähler ist an einen Wechselhahn angeschmolzen, welcher dem Experimentator gestattet, durch einfache Drehung nach Belieben eine von drei Zuleitungen mit dem ersteren zu verbinden. Während die drei Zuleitungen mit je einem Gasentwickler für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  sowie einem Gasometer mit Sauerstoff verbunden werden, streicht der im Blasenähler mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknete Gasstrom durch ein etwa 25 cm langes, am anderen Ende verjüngtes und im rechten Winkel nach abwärts gebogenes Verbrennungsrohr, welches mittels Glaschliffes mit einem System von zwei U-förmigen Röhren und einem Erlenmeyerkolben nach Fresenius-Volhard verbunden ist; der verjüngte Teil des Verbrennungsrohres enthält einen Pfropfen aus Platinasbest. Das Ableitungsrohr des Vorlagekolbens wird nach unten hin durch ein Schrötter'sches Schutzrohr abgeschlossen.

Die Beschickung des Apparates ist nun folgende: Die U-Röhren enthalten feuchte Glasperlen, der Vorlagekolben 5% Kalilauge; in das Schutzrohr gießt man einige Tropfen Silbernitratlösung, welche zur Kontrolle dafür dient, daß alle halogenhaltigen Bestandteile tatsächlich absorbiert sind. Der zur Verwendung kommende Wasserstoff wird in zwei Waschflaschen mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure, die Kohlensäure mit Wasser und Schwefelsäure, der Sauerstoff nur mit Schwefelsäure gewaschen und getrocknet.

---

<sup>1</sup> Vgl. hierzu Gutbier und Trenkner, Z. f. Anorg., 45, 168 (1905).

Bei Ausführung der Analyse verfährt man folgendermaßen. Die feingepulverte<sup>1</sup> Substanz wird in Platinschiffchen getrocknet und, in einem Wägegläschen verschlossen, gewogen. Nun schiebt man das Schiffchen in das Verbrennungsrohr und verschließt mit einem lose in das Rohr hineinpassenden, mit Platindrähten umwundenen Glaskörper, worauf der Wechselhahn unverzüglich angeschaltet wird. Der Glaskörper ist unumgänglich notwendig, um das außerordentlich lästige Zurücksublimieren der Chloridnebel zu verhindern.

Nach diesen Vorbereitungen verbindet man das System mit dem Wasserstoffentwickler und beginnt nach etwa 15 Minuten mit dem Erwärmen des Platinasbestes. Sobald dieser stark glüht, wird das Schiffchen an der den Absorptionsapparaten zugekehrten Seite sehr vorsichtig erwärmt. Bei der Regulierung des Gasstromes achte man einerseits darauf, daß anfangs die sich unverzüglich entwickelnden weißen Nebel vollständig im ersten Absorptionsrohr zurückgehalten werden, andererseits daß sich in dem engen Kanal zwischen Schutzbirne und Rohrwandung kein Belag ansammelt. Sobald ein Teil des Salzes vollständig zersetzt ist, erhitzt man allgemach kräftiger bis zur mindestens deutlichen Rotglut des Platins. Wenn man dafür sorgt, daß das Gasgemisch stets über glühendem Platinasbest streicht, so sind Verluste durch Zersetzung nicht zu befürchten, da etwa entstehende, nicht ionisierbare Halogenverbindungen, mit Wasserstoffgas gemengt, bei Berührung mit dem glühenden Platin oder Iridium-, beziehungsweise Rhodiumschwamm alles Chlor in Form von Salzsäure abgeben. Nach erfolgter vollständiger Zersetzung der zu analysierenden Substanz und Übertreiben des an der Rohrwandung abgesetzten Belages wird Kohlensäure durchgeleitet. Sobald aller Wasserstoff verdrängt ist, wird Sauerstoff über die glühende Substanz geleitet, um etwa entstandene Kohle wegzubrennen; nach deren Verglimmen wird der Sauerstoff durch Vermittlung der Kohlensäure wieder durch Wasserstoff,<sup>2</sup> dieser endlich wieder durch Kohlensäure

---

<sup>1</sup> Um bei grobkrystallinischen Körpern Verluste durch Verspritzen zu verhüten.

<sup>2</sup> Zur Reduktion des teilweise oxydierten Metalls.

ersetzt. Nunmehr entferne man die Flamme, lasse im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten und wäge nach kurzem Verbleiben im Exsikkator über Kaliumhydroxyd das chemisch reine Metall.

### Verbindungen des Iridiums.

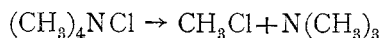
Da die käufliche Iridiumchlorwasserstoffsäure nicht die genügende Reinheit besaß, um unmittelbar in Verwendung genommen zu werden (sie enthielt nur zirka 50% Ir statt 57·65% und war durch Pt, Rh und Ru verunreinigt), wurde es wie folgt gereinigt. Die wässrige Lösung wurde mit HCl angesäuert und die fremden Metalle in der Kälte als Sulfide ausgefällt. Die hiervon abfiltrierte und durch Einengen von  $\text{H}_2\text{S}$  befreite reine Ir-Lösung wurde mit  $\text{HNO}_3$  oxydiert und mit überschüssigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt; der gewonnene Iridiumsalmiak wurde bis zur konstanten Zusammensetzung aus Wasser umkrystallisiert. Das auf diese Weise erhaltene reine Salz enthielt 43·67% Ir und 48·10% Cl [ber. für  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ : 43·68% Ir und 48·14% Cl]. Nach dem Zerstören des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch Königswasser und vorsichtigem Eindunsten der Lösung blieb dann das reine  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  zurück und wurde sofort zu 10% in Wasser und in absolutem Alkohol gelöst. Beide Lösungen sind vollkommen haltbar.

Die neuen Iridiumverbindungen selbst sind krystallinische, teilweise recht lebhaft gefärbte Körper, in Alkohol schwer bis gar nicht löslich, viel leichter in Wasser. Sowohl die Löslichkeit als auch die dunkle Farbe nehmen mit steigender Anzahl der Alkylgruppen ab; Äthylverbindungen sind heller gefärbt und leichter löslich als die entsprechenden Methylsalze. Mit der geringen Löslichkeit in Alkohol war auch die Darstellungsmethode von vornherein gegeben. Die 10% alkoholische Lösung von  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  wurde mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge eines der Aminchlorhydrate versetzt, worauf sich sofort ein mehr oder weniger feinkrystallinischer Niederschlag abschied. Die in Alkohol gänzlich unlöslichen Salze ergaben einen derart feinpulverigen Niederschlag, daß ich es vorzog, dieselben aus wässriger Lösung darzustellen, nachdem ich mich durch eine Iridiumbestimmung von der Identität der aus

Wasser und der aus Alkohol ausgefallenen Salze überzeugt hatte. Aus Wasser umkrystallisiert, ergaben die Komplexsalze dunkel bis heller rotbraune, metallisch glänzende Krystalle; die wässerigen Lösungen aller dieser Körper sind ausnahmslos braun gefärbt, während die Krystalle, welche aus alkoholischer Lösung gewonnen waren, mitunter gleich dieser ausgesprochen gelbe oder rote Farbe haben. Krystallwasser vermochte ich nur beim Triäthylsalz nachzuweisen, und zwar waren es 2 Moleküle, welche im Vakuum bei 85° leicht entwichen. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, sind alle genannten Salze nach dem Schema  $H_2IrCl_6$  zusammengesetzt; beim Erwärmen färben sie sich dunkel, schmelzen unter starkem Aufblähen und verkohlen endlich; nach Wegbrennen der Kohle hinterbleibt blanker Metallschwamm.

#### Tetramethylammoniumiridiumchlorid.

Das Salz ist ein grobkrystallinisches, braunrotes Pulver, in Wasser wenig, in Alkohol praktisch gar nicht löslich; beim Vermengen alkoholischer Lösungen der beiden Komponenten entsteht ein rostbrauner, gelatinöser Niederschlag. Die Halogenbestimmung wird durch den Zerfall



nicht gestört, wenn bei der Analyse für langsamen Gasstrom und starkes Glühen des vorgeschalteten Platinasbestes gesorgt wird.

0·2273 g gaben 0·0797 g Ir und 0·3528 g AgCl.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $[(CH_3)_4N]_2IrCl_6$
Ir .....	35·08	34·84
Cl .....	38·38	38·40

#### Äthylammoniumiridiumchlorid.

Aus alkoholischer Lösung fallen sehr kleine Täfelchen von bräunlich dunkelroter Farbe, deren Grundfläche das Sechseck

bildet. In Alkohol nicht leicht löslich, ziemlich leicht dagegen in Wasser; daraus umkrystallisiert nahezu schwarz, grobkörnig. Der aus Alkohol gefällte Niederschlag ist sehr voluminös und schwer filtrierbar. Das Salz vermag weder Krystallwasser noch Alkohol zu binden; nach dem Trocknen im Vakuum ist es zwar hygroskopisch, aber nicht zerfließlich.

Beim Erhitzen sublimiert der flüchtige Anteil mit rein weißer Farbe, ohne eine Spur von Verkohlung. Der Rückstand im Schiffchen ändert bloß die Farbe und das zurückbleibende Metall ist frei von Kohle, ein schwarzer, voluminöser Metallschwamm.

0·2154 g gaben 0·0839 g Ir und 0·3730 g AgCl.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $(C_2H_5NH_3)_2 Ir Cl_6$
Ir .....	38·95	38·76
Cl .....	42·82	42·72

#### Diäthylammoniumiridiumchlorid.

Bei der Herstellung aus alkoholischer Lösung fällt ein grobkristallinischer, leicht filtrierbarer Niederschlag, wie die Lösung prachtvoll purpurrot gefärbt; unter dem Mikroskop zackige Spieße von allem Anschein nach monokliner Gestalt. In Wasser ist das Salz ziemlich leicht mit rotbrauner Farbe löslich, weniger leicht in Alkohol; beim Auskrystallisieren der wässerigen Lösung entstehen dunkelrote Doppelpyramiden. In beiden Formen ist das Salz nach dem Trocknen völlig luftbeständig, frei von Krystallwasser oder Alkohol.

0·2597 g gaben 0·0920 g Ir und 0·4025 g AgCl.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $[(C_2H_5)_2NH_2]_2 Ir Cl_6$
Ir .....	35·45	35·08
Cl .....	38·82	38·40

#### Triäthylammoniumiridiumchlorid.

Fein krystallinisch, wenn aus alkoholischer Lösung der Komponenten gefällt, rotbraun, dunkler gefärbt als das Mono-



äthylsalz und mit mehr Braunstich, in Alkohol weniger löslich als dieses. An der Luft bleibt es beständig und verliert auch beim Erhitzen im Vakuum nicht nennenswert an Gewicht. In Wasser ist es nicht leicht löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in glänzenden Schuppen von durchsichtiger, brauner Farbe, mit einem Stich ins Violette. Auch dieses ist luftbeständig, enthält aber Krystallwasser (2 Moleküle), welches im Vakuum über Schwefelsäure bei 85° über Nacht vollständig entweicht. Das verwitterte Salz stellt ein lockeres, braunes Pulver dar, welches bereits auf der Wage Wasser anzieht, ohne sich aber dabei sichtlich zu verändern.

0·3176 g gaben 0·0182 g Wasserverlust beim Trocknen.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[(C_2H_5)_3NH]_2IrCl_6 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O .....	5·73	5·58

0·2994 g gaben 0·0958 g Ir und 0·4215 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[(C_2H_5)_3NH]_2IrCl_6$
Ir .....	32·00	31·64
Cl .....	34·81	34·87

### Tetraäthylammoniumiridiumchlorid.

Aus Alkohol gefällt, ist das Salz ein orangefarbiges, schwer filtrierbares, sehr feines Krystallmehl. Aus wässriger Lösung erhält man es grobkrystallinisch, braunrot, heller gefärbt als das Tetramethylsalz, mit mehr Stich ins Ziegelrote. In Wasser ist es leichter löslich als dieses, Alkohol nimmt kaum etwas davon auf; beim freiwilligen Abdunsten der wässrigen Lösung bilden sich braune, durchsichtige Nadeln.

0·2500 g gaben 0·0734 g Ir und 0·3185 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[(C_2H_5)_4N]_2IrCl_6$
Ir .....	29·36	28·98
Cl .....	31·50	31·94

## Verbindungen des Rhodiums.

Die Komplexsalze des Rhodiumchlorids  $\text{RhCl}_3$  mit den Chlorhydraten der Methyl- und Äthylaminbasen sind gut kristallisierte Substanzen von roter Farbe von verschiedener Nuance. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich, auch unschwer in Alkohol mit Ausnahme der Salze quartärer Basen, welche sich aus Wasser unschwer umkristallisieren lassen und aus Alkohol beinahe quantitativ ausfallen. Die Löslichkeit der Salze nimmt mit steigender Anzahl der Substituenten ab; die Darstellung der Mono- bis Trisubstitutionsprodukte aus wässriger Lösung ist wegen der leichten Löslichkeit mit sehr beträchtlichen Materialverlusten verbunden. Die mir als Anregung zu den vorliegenden Experimenten als Vorbild dienende Mitteilung<sup>1</sup> älteren Datums schildert ein Doppelsalz von der Formel  $\text{X}_4\text{RhCl}_7$ ,<sup>2</sup> welches auch ich erhalten konnte. Demgegenüber weist das auf analoge Weise dargestellte Salz des Äthylamins unzweifelhaft die Zusammensetzung  $\text{X}_3\text{RhCl}_6$  auf. Das oben erwähnte Chlorid  $\text{X}_4\text{RhCl}_7$  erhielt Vincent durch Zusammenbringen der wässrigen Lösungen beider Komponenten. Ich löste sowohl das Rhodiumchlorid als auch das vorher aus Alkohol umkristallisierte (um das Krystallwasser zu umgehen) Methylaminchlorid in absolutem Alkohol und erhielt beim Vermengen einen Körper von der Zusammensetzung  $(\text{RhCl}_5)\text{Am}_2$ , welcher beim Auflösen in Wasser merkwürdigerweise eine Abscheidung von Rhodiummetall gab; aus dem eingeengten wässrigen Filtrat kristallisierte dann nicht das erwartete  $(\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_5 \\ \text{OH}_2 \end{smallmatrix})\text{Am}_2$ , sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\left[ \text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{AmCl})_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}$  oder  $\overline{\text{Am}}_4\text{RhCl}_7$ .

Ein weiterer Typus von Rhodiumsalzen findet sich in den Verbindungen der Rhodiumchlorwasserstoffsäure mit dem Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumchlorid; die Salze sind zweikernig und leiten sich von der Säure  $\text{H}_3\text{Rh}_2\text{Cl}_9$  ab, welche

<sup>1</sup> Vincent, C. r. 101, 322f.

<sup>2</sup> X bedeutet hier ein einwertiges Kation.

man als ein saures Rhodiumsalz der Säure  $[\text{Rh}(\text{HCl})_6]\text{Cl}_3$  betrachten kann, so daß von den 6 Wasserstoffatomen drei zum Ersatz durch einwertige Kationen übrig bleiben.

### Einwirkung von salzsaurem Methylamin auf Rhodiumchlorwasserstoffsäure.

Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen beider Komponenten scheidet sich sofort ein feinkristallinischer, rosenroter Niederschlag ab, der aus Alkohol umkristallisiert werden kann; man erhält so kleine, vierseitige Prismen. Der Struktur nach dürfte es eine unvollständige (wasserfreie) Type von Formel *b* der Einleitung  $\left(\text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl}_5 \\ \vdots \\ \text{OH}_2 \end{array}\right) \text{H}_2$  sein. Beim Lösen in Wasser zersetzt sich das Salz unter Abscheidung einer schwarzen Haut von Metallschwamm und aus der eingeengten Lösung kristallisiert das schon von Vincent (l. c.) beschriebene  $\left[\text{Rh} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{HCl})_4 \end{array}\right] \text{Cl}$ -Salz.

Aus alkoholischer Lösung gewonnenes Salz:

- I. 0·1819 g gaben 0·0467 g  $\text{CO}_2$  und 0·0625 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0·2446 g gaben 0·0752 g Rh und 0·5089 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(\text{NH}_3\text{CH}_3)_2\text{RhCl}_5$
C .....	7·06	—	6·97
H .....	3·88	—	3·51
Rh .....	—	30·72	29·92
Cl .....	—	51·40	51·48

Aus Wasser umkristallisiertes Salz:

0·5511 g gaben 0·1214 g Rh.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$(\text{NH}_3\text{CH}_3)_4\text{RhCl}_7$
Rh .....	22·03	21·64

### Dimethylaminrhodiumchlorid.

Diesen schon von Vincent beschriebenen Körper erhielt ich als Fällung alkoholischer Lösungen der Komponenten.

0·2385 g gaben 0·0539 g Metall und 0·4534 g AgCl.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{RhCl}_6$
Rh .....	22·60	22·69
Cl.....	47·01	46·85

Übereinstimmend mit den Resultaten Vincent's.

### Trimethylaminrhodiumchlorid.

Auch dieses Salz hatte schon Vincent gefunden. Ich stellte es aus alkoholischer Lösung dar. Die analytischen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit jenen des genannten Forschers:

0·3002 g gaben 0·0617 g Metall und 0·5218 g AgCl.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_3\text{RhCl}_6$
Rh .....	20·57	20·76
Cl.....	43·00	42·88

### Tetramethylammoniumchlorid und Rhodiumchlorwasserstoffsäure.

Dieses Salz fällt beim Vermengen der alkoholischen Lösungen beider Komponenten als hellbraunes, außerordentlich feinkrystallinisches Pulver aus, welches in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol dagegen praktisch ganz unlöslich ist. Beim Erkalten der stark eingengten wässerigen Lösung scheiden sich glänzende Kryställchen aus, deren Farbe entsprechend dunkler erscheint und die sich unter dem Mikroskop als sechseckig begrenzte Täfelchen präsentieren. Die wässerige Lösung ist rein purpurot gefärbt, ganz frei von jedem Braunstich, während der feste Körper ausgesprochen braun ist. Weder die aus alkoholischer noch die aus wässriger Lösung gewonnene

Substanz verliert, wenn sie an der Luft getrocknet worden war, im Vakuum über Schwefelsäure oder beim Erwärmen bis zu 100° an Gewicht.

- I. 0·1624 g gaben 0·1110 g CO<sub>2</sub>, 0·0737 g H<sub>2</sub>O und 0·0450 g Rh.  
 II. 0·4413 g gaben 0·3011 g CO<sub>2</sub>, 0·1891 g H<sub>2</sub>O und 0·1227 g Rh.  
 III. 0·5013 g gaben 26·0 cm<sup>3</sup> N bei 18° und 743 mm.  
 IV. 0·4217 g gaben 21·2 cm<sup>3</sup> N bei 21° und 749 mm.  
 V. 0·2519 g gaben 0·0693 g Rh.  
 VI. 0·1456 g gaben 0·0405 g Rh.  
 VII. 0·1040 g gaben 0·0288 g Rh.  
 VIII. 0·3712 g gaben 0·1025 g Rh und 0·6440 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C .....	18·64	18·61	—	—	—	—	—	—
H .....	5·08	4·79	—	—	—	—	—	—
N .....	—	—	5·93	5·75	—	—	—	—
Rh .....	27·71	27·80	—	—	27·51	27·82	27·69	27·61
Cl .....	—	—	—	—	—	—	—	42·90

	Berechnet für
	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{Rh}_2\text{Cl}_9$
C .....	19·26
H .....	4·85
N .....	5·64
Rh .....	27·56
Cl .....	42·69

Die Formel der Stammsäure dieses Salzes, H<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> ist, wie schon eingangs erwähnt, leicht verständlich: sie ist als saures Salz der sechsbasischen Säure [Rh(HCl)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> aufzufassen, deren Kation H<sub>6</sub> zur Hälfte durch ein Rh··· ersetzt ist.

### Salzsaures Äthylamin und H<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>.

Bei Darstellung aus wässriger Lösung entsteht ein normales Salz der Rhodiumchlorwasserstoffsäure, in granatroten Prismen von anscheinend rechteckigen Begrenzungsflächen. Aus alkoholischen Lösungen dagegen erhält man einen amorphen Niederschlag, der keine konstante Zusammensetzung zeigt und

sich wegen seiner Unlöslichkeit nicht aus Alkohol umkrystallisieren läßt. In Wasser gelöst, geht er unter Metallabscheidung in den erstgenannten Körper über.

0·5497 g gaben 0·1250 g Rh und 1·0458 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>
Rh .....	22·74	22·69
Cl.....	47·03	46·85

### Salzsaures Diäthylamin und H<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>.

Beim Vermengen alkoholischer Lösungen der beiden Komponenten entsteht kein Niederschlag. Nach längerem Stehen sammelt sich am Boden des Glases eine fast schwarze, dicke Flüssigkeit an, welche das Salz in amorpher Form darstellt. Nach mehrtägigem Stehen wandelt sich das Öl allmählich in eine granatrote, kompakte Masse von krystallinischem Gefüge um. Das Salz läßt sich aus Alkohol schwer umkrystallisieren, indem es anfangs amorph ausfällt und erst später krystallinische Struktur annimmt. Es ist frei von Krystallalkohol und hat die Zusammensetzung RhCl<sub>3</sub>·3AmCl. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet der Körper kurze Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser, welches im Vakuumtrockenschrank schon bei 90° entweicht. Die getrocknete Substanz ist mit der aus Alkohol gewonnenen identisch.

I. 0·3214 g aus alkoholischen Lösungen gewonnenen Salzes gaben 0·0618 g Rh und 0·5108 g AgCl.

II. 0·4891 g aus Wasser umkrystallisiertem Salzes gaben 0·0934 g Rh und 0·7833 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für [NH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>
	I	II	
Rh .....	19·23	19·10	19·14
Cl.....	39·30	39·61	39·53

0·5021 g verloren im Trockenschrank 0·0310 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für [NH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub> +3H <sub>2</sub> O
Wasser.....	5·96	6·28

**Salzsaures Triäthylamin und  $H_3 Rh Cl_6$ .**

Diese Verbindung gleicht in Aussehen und Eigenschaften der zuletzt beschriebenen, nur ist sie um eine Nuance heller gefärbt und in Wasser schwerer löslich. Die Krystalle verwittern schon an der Luft und müssen daher in einem feuchten Raum aufbewahrt werden. Sie enthalten, ebenso wie das von Vincent beschriebene Trimethylsalz, 9 Moleküle Krystallwasser.

Aus Alkohol:

I. 0·1832 g gaben 0·0308 g Rh und 0·2522 g AgCl.

Aus Wasser:

II. 0·3185 g gaben 0·0527 g Rh und 0·4407 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $[NH(C_2H_5)_3]_3 Rh Cl_6$
	I	II	
Rh . . . . .	16·81	16·55	16·55
Cl . . . . .	34·04	34·21	34·19

0·4007 g verloren im Trockenschranke 0·0822 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[NH(C_2H_5)_3]_3 Rh Cl_6 + 9H_2O$
Wasser . . . . .	20·66	20·67

Infolge seiner außerordentlichen Reinheit und leichter Darstellbarkeit könnte sich dieses Salz zur Reingewinnung von Rhodium besonders eignen.

**Tetraäthylammoniumchlorid und  $H_3 Rh Cl_6$ .**

Beim Vermengen alkoholischer Lösungen der beiden Komponenten fällt ein hellbraunes, dickes Öl aus, das in Alkohol praktisch unlöslich ist und erst nach langem Stehen krystallinisches Gefüge annimmt. Es ist heller gefärbt als das Tetramethylsalz (welches sofort krystallinisch ausfiel) und in Wasser leichter löslich als dieses. Zur Reinigung wurde der Niederschlag mehrmals mit Alkohol ausgekocht und erwies sich bei

der Analyse als ein Salz der Säure  $H_4RhCl_7$ , welches ich vom Tetramethylammoniumchlorid nicht erhalten konnte. Wird aber mit wässrigen Lösungen gearbeitet oder die aus alkoholischen Lösungen erhaltene Verbindung aus Wasser umkrystallisiert, so resultiert ein lichtbraunes, in Plättchen von anscheinend regelmäßiger sechseckiger Begrenzung krystallisierendes Salz von einer dem Tetramethylsalz analogen Zusammensetzung.

- I. 0·4633 g aus alkoholischer Lösung gaben 0·7452 g  $CO_2$ , 0·3734 g  $H_2O$  und 0·0557 g Rh.  
 II. 0·2631 g aus alkoholischer Lösung gaben 0·0314 g Rh und 0·3012 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$[(C_2H_5)_4N]_4RhCl_7$
C .....	43·87	—	44·04
H .....	9·02	—	9·25
Rh .....	12·02	11·93	11·81
Cl .....	—	28·31	28·46

- I. 0·5174 g aus wässriger Lösung gaben 0·5917 g  $CO_2$ , 0·2969 g  $H_2O$  und 0·1168 g Rh.  
 II. 0·3815 g aus wässriger Lösung gaben 0·0863 g Rh und 0·5371 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$[(C_2H_5)_4N]_3Rh_2Cl_9$
C .....	31·19	—	31·45
H .....	6·42	—	6·60
Rh .....	22·57	22·62	22·50
Cl .....	—	34·81	34·85

### Zusammenstellung.

Die substituierten Amine können mit Rhodium- und Iridiumchlorwasserstoffsäure Salze bilden, welche größtenteils den bereits bekannten Alkalisalzen der beiden Säuren analog sind.

Die Iridiumchlorwasserstoffsäure liefert ausschließlich Verbindungen von der bekannten Zusammensetzung  $X_2IrCl_6$ .



Die Rhodiumchlorwasserstoffsäure liefert normale Salze von der Zusammensetzung  $X_3RhCl_6$ ; außerdem in Übereinstimmung mit bekannten Alkalisalzen Verbindungen von der Formel  $X_4RhCl_7$ . Die Type  $X_2RhCl_5$ , deren Existenz in wasserfreiem Zustande wiederholt angezweifelt worden ist, kam bei der Verbindung mit Methylamin wieder zum Vorschein. Endlich zeigten sich auch zweikernige Salze vom Typus  $X_3Rh_2Cl_9$ , welcher bisher unbekannt war.

---

Herrn Prof. Dr. Adolf Franke spreche ich für seine stets lebenswürdige Hilfsbereitschaft meinen besten Dank aus

---