

Endlich zum Ester der Phonopyrrol-carbonsäure:

B. 46, 1005 [1913] schreibt Piloty: »Als neu kommt hinzu, daß das Pikrat der Phonopyrrolcarbonsäure, wie wir dies schon früher (l. c.) vermutet haben<sup>1)</sup>, beim Kochen einer alkoholischen oder methylalkoholischen Lösung bei Gegenwart freier Pikrinsäure ziemlich rasch und vollständig an der Carboxylgruppe esterifiziert wird«. l. c. bezieht sich auf B. 45, 2592—2595 [1912].

In dieser Arbeit finden sich zutreffende und irrige Beobachtungen. Das Wort Ester kommt in der ganzen Abhandlung überhaupt nicht vor. Am Ende der Abhandlung hat Piloty den Ester nun tatsächlich in Händen, erklärt ihn aber ausdrücklich für eine Säure<sup>2)</sup> und schließt die Abhandlung mit den Worten:

»Wir möchten, belehrt durch frühere Erfahrung, auf diese einzige, bis jetzt ausgeführte Analyse keine Deutung gründen und können vorläufig, wie gesagt, dieser »merkwürdigen«<sup>3)</sup> Wirkung des Methylalkohols auf das gelbe, noch unreine<sup>1)</sup> Phonopyrrol-carbonsäure-pikrat keine genügende Erklärung geben. Es liegt hier vielleicht ein ähnlicher Fall vor wie bei einem Gemisch von Eisen- und Kupfervitriol«.

Piloty war also von der Vermutung, daß er einen Ester vor sich hatte, noch sehr weit entfernt.

#### 194. Lothar Wöhler und S. Streicher: Über die wasserfreien Chloride von vier Valenzstufen des Iridiums.

{Mitteilung aus dem Chemischen Institut der techn. Hochschule Darmstadt.}

(Eingegangen am 14. April 1913.)

Der Haupteinwand gegen die Valenzkonstanz der Elemente ist der, daß je nach den Umständen: Temperatur, Druck und Art der Bestandteile einer Verbindung, sich die Valenz eines Elementes ändert und zwar, wie angefügt sei, im allgemeinen kontinuierlich. Das in vereinzelt Fällen, z. B. bei den Phosphorhaloiden, beobachtete »Springen« der Valenz um zwei Einheiten läßt auf ähnliche energetische Verhältnisse der Zwischenstufen schließen, wie beim Platin- und Palladium-sesquichlorid in ihren komplexen Salzen, die freiwillig in die Seitenstufen zerfallen<sup>3)</sup>, oder wie bei den Hydraten des Kupfer-

<sup>1)</sup> Im Original nicht gesperrt gedruckt.

<sup>2)</sup> B. 45, 2594 [1912], Zeile 8. von unten.

<sup>3)</sup> L. Wöhler u. Martin, Z. a. Ch. 57, 411 [1908]; B. 42, 4101 [1909].

sulfats, den Sulfatgruppen des Ferrisulfats<sup>1)</sup> und den Wolframoxyden<sup>2)</sup>, die beim Übergang in die höherwertigen Stufen Wärmetönungsunterschiede nahezu gleich Null zeigen. Dadurch wird infolge ähnlicher Affinität bei gleicher Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Stufen auch mit ungenügenden Mengen Reagens beim Aufbau das Ausgangsprodukt teilweise zur höheren Stufe geführt, der Überschuß desselben aber bleibt unverändert, weil dabei nicht weniger freie Energie abgegeben wird, als wenn das Gesamtprodukt zur niederen Stufe der Verbindung umgewandelt würde. Entsteht aber die höhere Stufe gar mit größerer Abnahme der freien Energie als die niedere, so bedeutet dies, daß die niedere bei Bildung und Zersetzung nicht in Erscheinung treten kann, d. h. freiwillig in die noch niedere und nächst höhere Stufe zerfällt.

Je mehr Valenzen an einem Element abgesättigt sind, um so geringer wird in der Regel bei weiterer Absättigung die freie Energie, bis die stöchiometrische Absättigung der gewöhnlichen charakteristischen Valenz schließlich in Adsorptionerscheinungen übergehen kann<sup>3)</sup>, z. B. bei manchen sogenannten Molekularverbindungen, wie Hydraten, Ammoniakaten und sonst hochmolekularen Anlagerungsprodukten. Wenig Tatsachenmaterial liegt aber noch für den Vergleich<sup>4)</sup> der Affinität (z. B.  $A = -RT \ln K$ ) der einzelnen Valenzstufen desselben Elementes vor. Dazu sind einfache Verbindungen von Elementen mit hoher und lückenloser Valenzbetätigung zu studieren, also am geeignetsten die der 8. Gruppe des periodischen Systems. Der Vergleich der Beständigkeitsgebiete, d. h. der Gleichgewichtsbedingungen der einzelnen Valenzstufen, wird dann Schlüsse sowohl über die Gesamtaffinitäts-Verhältnisse ziehen lassen, als auch über jede einzelne Valenzaffinität.

Die an den Oxyden der Platinmetalle und des Kupfers von dem einen<sup>5)</sup> von uns untersuchten Valenzverhältnisse, bei denen die verschiedenen Wertigkeitsstufen durch heterogene Gleichgewichte verbunden sind, soweit sich solche überhaupt unbeeinflußt von Reaktionsverzögerungen einstellen, haben den Nachteil, daß die Grenzen der Valenzstufen durch unbeständige Zwischenstufen und durch das Auftreten von festen Lösungen zwischen den einzelnen Phasen gestört werden, während die neu gefundenen höheren Valenzstufen 6-wertigen Platins und Iridiums freiwillig zerfallen, also unbeständig sind. Von

<sup>1)</sup> B. 41, 708 [1908].

<sup>2)</sup> Delépine und Hallopeau, C. r. 129, 600 [1899].

<sup>3)</sup> L. Wöhler, Z. El. Ch. 16, 697 [1910].

<sup>4)</sup> W. Biltz, Ph. Ch. 67, 561 [1909].

<sup>5)</sup> Z. El. Ch. 11—15, [1905—1909].

den Chloriden des Platins hatten dann L. Wöhler und Martin<sup>1)</sup> drei aufeinanderfolgende Valenzstufen rein herzustellen vermocht. Dies legte den Gedanken nahe, Ähnliches auch mit den Chloriden des Iridiums zu versuchen, um die lückenlose Aufeinanderfolge von Wertigkeitsstufen an den Chloriden der beiden Platinmetalle mit Bezug auf ihre Affinität quantitativ messend zu verfolgen und zu vergleichen, und dadurch zunächst die kontinuierliche Betätigung der Valenzäußerung als allgemeine Regel zu stützen.

Zur Auffindung neuer Valenzstufen des Iridiums — bisher ist von wasserfreien Chloriden nur das Trichlorid bekannt — wurde im Chlorstrom von 1 Atm. für dieses Trichlorid das Temperatur-Beständigkeitsintervall aufgesucht, oberhalb dessen seine Zersetzung, unterhalb aber weitergehende Chlorierung eintritt. Durch statische Tensionsmessungen des Chlordrucks wurde dann zur Präzisierung des »dynamisch« gewonnenen Vorresultats der Strömungsversuche die ganze Temperatur-Druck-Kurve des bekannten Trichlorids aufgenommen und damit zugleich die Affinität des Chlors zum 3-wertigen Iridium bestimmt aus  $A = -RT \ln p$ . Durch stete Druckverminderung bei konstanter Temperatur wurde darauf diejenige Menge Chlor herausgesaugt, welche gerade zur nächst niederen Chlorierungsstufe führt, und durch erneute Druckmessungen für eine Reihe von Temperaturen festgestellt, ob in der Tat durch diese Dissoziation eine neue Valenzstufe mit eigener Tensionskurve entsteht. Dieser Stufenabbau wurde fortgesetzt bis zum freien Metall. Die so gefundenen Temperatur-Druck-Kurven geben einen genauen Überblick über das scharf umgrenzte Temperatur-Beständigkeitsgebiet der verschiedenen Chlorierungsstufen auch bei wechselnden Drucken. Der präparative Nutzeffekt liegt in der gewonnenen einfachen Darstellung der einzelnen Chloride im Chlorstrom aus Metall oder aus höheren Chloriden durch Dissoziation.

Geht man von Metall aus, so hat man die Temperatur zu unterschreiten, bei welcher der Chlordruck der betreffenden Stufe 1 Atm. ist, und zwar ziemlich weit, zur Erhöhung der Druckdifferenz zwecks Beschleunigung des Vorgangs, doch so, daß die Temperatur nicht erreicht wird, unterhalb der schon die nächst höhere Stufe entsteht, und auch nicht so tief, um dadurch die Geschwindigkeit stärker zu beeinträchtigen, als sie durch Affinitätserhöhung begünstigt wird. Geht man von höherem Chlorid aus, so hat man dessen atmosphärischen Chlordruck zur Erzeugung der niederen Stufe durch Dissoziation mittels Temperatursteigerung möglichst weit zu überschreiten, sowohl zur Erhöhung der Geschwindigkeit als der Zerfallstension,

<sup>1)</sup> B. 42, 3958 [1909].

ohne indessen die Temperatur völlig zu erreichen, bei welcher die zu erzeugende nächst niedere Stufe wieder 1 Atm. Chlordruck zeigt.

Da bei der angewendeten hohen Temperatur von ca. 600–800° sowohl Metall als Chloride sintern, und damit die Geschwindigkeit sehr abnimmt, so ist der Vorgang oft unvollkommen, und die Produkte wurden daher durch Schlämmen infolge Unterschieds ihres spezifischen Gewichts getrennt. Beim Iridium geht man zur Darstellung der Chloride zweckmäßig von Metall aus, das sich so leicht chloriert, daß bei 600° infolge der großen Affinität in wenigen Minuten quantitativ das Trichlorid aus Metall und Chlor entsteht, wie wir fanden, während man es bisher mühsam auf dem Umwege über den Iridiumsalmiak,  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ , durch tagelanges Erhitzen auf 440°<sup>1)</sup> gewann.

Auf dem geschilderten Wege ließen sich neben diesem bekannten Trichlorid auch die Chloride zweier neuer Valenzstufen des Iridiums, das Dichlorid,  $\text{IrCl}_2$ , und das Monochlorid,  $\text{IrCl}$ , als reine kristallisierte Verbindungen mit charakteristischen Tensionskurven gewinnen. Das wasserfreie Tetrachlorid des 4-wertigen Iridiums dagegen läßt sich nicht auf trockenem Wege, und auf nassem Wege weder wasser- noch salzsäurefrei ohne teilweise Zersetzung erhalten, es hat bisher nicht rein dargestellt werden können.

Die technischen Schwierigkeiten, die sich bei dem Versuch in den Weg stellten, liegen einerseits für die Druckmessungen in der aggressiven Wirkung des Chlorgases. Sie wurden behoben durch eine sehr einfache Druck-Indicator-Methode, die durch Modifizierung der früher beschriebenen<sup>2)</sup> Luftpuffer-Methode zur Bestimmung von Sulfat-Tensionen entstand, und für die gleichen Zwecke auch bereits ausprobiert war<sup>3)</sup>. Schwieriger war es, die notwendige Konstanz der hohen Temperatur von 700–800° aufrecht zu erhalten, da das Existenzbereich des Iridiummonochlorids in Chlor von 1 Atm. nur 23°, des Dichlorids gar nur 10° beträgt, die zu keiner Zeit, auch nicht zu Beginn und am Schluß der Darstellung, überschritten werden durften, weil entstehende andere Chlorierungsstufen als die gewünschte bei der geringen Zersetzungsgeschwindigkeit dieser Chloride die gewollte Reindarstellung unsicher gestaltet haben würden. Ferner erwies sich die Gewinnung von Chlor, frei auch von Spuren Sauerstoff, die nur aus gefällttem Mangandioxydhydrat und Salzsäure möglich ist, als absolute Notwendigkeit, da sehr lebhaft aus Chlorid bei den Versuchstempera-

<sup>1)</sup> Leidié, C. r. **129**, 1251 [1899].

<sup>2)</sup> L. und P. Wöhler und Plüddemann, B. **41**, 703 [1908].

<sup>3)</sup> Siehe die folgende Mitteilung u. Grünzweig, Dissert. Darmstadt [1913].

turen mit Sauerstoff das Iridiumdioxyd entsteht, das erst bei 1000 den Druck von 1 Atm. besitzt<sup>1)</sup>.

Schließlich sei eine Schwierigkeit besonderer Art erwähnt, welche die eindeutige Chlordruck-Bestimmung und damit die Reindarstellung der Chloride zu Anfang völlig hinderte. Es zeigte sich, daß die Oberflächenenergie der verschieden fein verteilten Chloride auf den Gleichgewichtsdruck von großem Einfluß ist, der in Anbetracht der geringen energetischen Differenz der drei ersten Chlorierungsstufen besonders störte, und erst durch Verwendung oberflächenarmen, gesinterten Chlorids sich beseitigen ließ. Dagegen wurden die Lösungserscheinungen der Oxyde bei den Haloiden des Iridiums nicht beobachtet, offenbar weil die Haloide krystallisiert sind, nicht wie die amorphen Oxyde zu den »Flüssigkeiten großer Viscosität« zählen.

Die Metall-Bestimmung erfolgte durch Reduktion in Wasserstoff und darauffolgendes Erwärmen im  $\text{CO}_2$ -Strom. Das Chlor wird hierbei als Salzsäure entwickelt, in Kali aufgefangen und bestimmt. Bei Iridiumtetrachlorid, welches, auf nassem Wege erhalten,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  außer dem Chlor enthält, wurde außerdem eine besondere Menge im Stickstoffstrom geglüht, um das Chlor, welches nicht als  $\text{HCl}$  gebunden war, durch Einleiten in Jodkalium-Lösung zu bestimmen.

#### Iridium-tetrachlorid, $\text{IrCl}_4^2)$ .

Iridiumsalmiak,  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ , zersetzt sich merklich erst oberhalb  $200^\circ$ , dort aber bereits unter Abgabe von Chlor auch im Chlorstrome. Aus seiner Lösung läßt sich durch Chlor und Eindampfen des Rückstandes im Vakuum bei  $40^\circ$  kein wasserfreies Chlorid erhalten, bei Temperaturerhöhung auf  $100^\circ$  tritt bereits Chlor-Abspaltung ein, in Bestätigung der Beobachtung von Delépine<sup>3)</sup>, und zwar auch in einem raschen Chlorstrome, wie wir fanden, obwohl die Substanz noch  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Es folgt daraus, daß der Chlordruck bei  $100^\circ$

<sup>1)</sup> In der Tat haben wir infolge einer unrichtigen Literaturangabe, nach welcher Chlor aus Kaliumpermanganat und Salzsäure völlig frei ist von Sauerstoff, uns über die Farbe des Iridiummonochlorids zu Anfang täuschen lassen, wir hielten sie für schwarz, da die Substanz durch schwarzes Iridiumdioxyd, das einen fast völlig gleichen Iridiumgehalt besitzt, verunreinigt war. Tatsächlich wird  $\text{IrCl}$  als kupferrote Krystalle erhalten, wohin die andere vorläufige Angabe in dem allgemeinen Vortrage des einen von uns vor der Bunsen-Gesellschaft (Z. El. Ch. 17, 619 [1911]) berichtigt sei.

<sup>2)</sup> Geschichtliches und ausführliche Versuchsbelege siehe in Streichers Dissertation, Darmstadt 1913.

<sup>3)</sup> Bl. [4] 9, 829 [1911].

schon größer als 1 Atm. ist, und daß, wie beim Platinchlorid<sup>1)</sup>, für das austretende Chlor des Komplexes Hydroxylgruppen eintreten, deren Wasser erst bei höherer Temperatur sich abspaltet.

Die wasserhaltige komplexe Substanz ist fast schwarz und sehr hygroskopisch<sup>2)</sup>, in Wasser violettfarbig löslich, vielleicht kolloid, wie das violette Dioxyd<sup>3)</sup>, nach einiger Zeit aber braunfarbig, wie der Komplex  $\text{IrCl}_6\text{H}_2$ . Beim Erhitzen und auch schon beim Verdünnen wird die Lösung grün, die Farbe gelösten 3-wertigen Iridiums, ein Zeichen der Dissoziation in Lösung unter Chlorabgabe.

Dagegen ließ sich die deutliche, freilich nur sehr langsame Bildung von wasserfreiem Tetrachlorid aus Trichlorid im Druckrohr bei 60° durch flüssiges Chlor nach 5 Tagen feststellen, also unter 20 Atm. Druck, und noch deutlicher bei 15°, also unter 8 Atm. nach einem Jahre.

Vorher: Ir 64.47, Cl 35.53.

Nachher: » 62.12, » 37.80.

Es übersteigt daher sein Chlordruck bei 100° 1 Atm., ist aber bei 60° < 20 Atm., bei Zimmertemperatur < 5 Atm. Seine Reindarstellung ist bisher noch nicht gelungen.

#### Iridium-trichlorid, $\text{IrCl}_3$ .

Als einfachste Darstellung fanden wir die im Folgenden beschriebene aus Metall, das durch Reduktion mit Magnesium aus Chloroiridat erhalten wird, wie man es bekanntlich beim Aufschließen des Metalls mit Kochsalz bei Rotglut im Chlorstrome gewinnt. Bei 600–620° ist die Chlorierung von 1–2 g Metall zu Trichlorid nach einigen Minuten quantitativ vollzogen. Noch bei 760° bleibt es unverändert, erst oberhalb zersetzt es sich zu Dichlorid. Trotzdem ist die Chlorierung oberhalb 620° nicht ratsam, weil primär sich oberflächenreiches Trichlorid bildet, das sich schon unterhalb 760° zersetzt zum oberflächenarmen Dichlorid, welches nur schwer wieder völlig zu Trichlorid chlorierbar ist, so daß man schließlich nur ein (metallfreies) Gemisch von Di- und Trichlorid erhält. Läßt man demgemäß das primäre olivgrüne reine Trichlorid langsam bei 650° sintern, so gibt es nachher noch bei 760° kein Chlor ab, ebenso wie das unvollständig chlorierte, aus Metall bei 740° gewonnene gesinterte Produkt, in Übereinstimmung mit der gemessenen Chlortension des Trichlorids, sondern wandelt sich um in krystallinisches hellgelbes Chlorid unveränderter

<sup>1)</sup> L. Wöhler und Martin, B. 42, 4102 [1909].

<sup>2)</sup> A. Gutbier, Ph. Ch. 69, 307 [1909].

<sup>3)</sup> L. Wöhler und Witzmann, Z. a. Ch. 57, 327 [1908].

Zusammensetzung. Schnell erhitzt, gibt es dagegen schon bei 680° einen Teil seines Chlors ab.

Vers. 1 1.05 g IrCl <sub>3</sub>	Vers 2 u. 2a je 0.85 g IrCl <sub>3</sub>	Vers. 3 1.15 g IrCl <sub>3</sub>	Vers. 4 0.85 g IrCl
643° 88 mm	755° 612 mm	711° 241 mm	698° 153 mm
682° 165 »	762° 716 »	737° 386 »	739° 256 »
716° 301 »	765° 771 »	749° 505 »	749° 290 »
749° 555 »	750° 554 »	755° 548 »	751° 322 »
756° 627 »	586° 48 »	771° 731 »	771° 424 »
732° 414 »	634° 88 »		773° 455 »
737° 458 »	737° 458 »		799° 771 »
738° 466 »	740° 471 »		
730° 395 »	746° 516 »		

In der Tabelle sind unter Versuch 1, 2 und 2a einige der 35 beobachteten Druckpunkte mit den zugehörigen Temperaturen für vollkommen gesintertes Trichlorid eingetragen, einmal aus gesintertem Metall bei 730° gewonnen (1), ein andermal aus grünem IrCl<sub>3</sub>, das dazu 2 Tage lang auf 650° im Chlorstrom erhitzt war (2 und 2a). Jeder angeführte Druckpunkt erwies sich als Gleichgewicht, d. h. der Druck reagierte auf Temperaturerhöhung und -erniedrigung von 1–2°. Die Drucke liegen sämtlich auf einer gewöhnlichen logarithmischen Kurve, die bei 763° 1 Atm. erreicht. Beim isothermen Absaugen von  $\frac{1}{12}$  des Gesamtchlors und danach von einem weiteren  $\frac{1}{12}$  Chlor bei 750° in Versuch 2, bei 740° in einem anderen Versuch, erfolgte jeweils wieder prompte Neueinstellung des vorherigen Drucks, so daß feste Lösung nicht merklich war.

Dagegen zeigte sich in diesem letzteren Versuch nach Entnahme von insgesamt  $\frac{1}{3}$  Chlor — 40.09 ccm bei 1.05 g Substanz — also bis über die Bildung von IrCl<sub>2</sub> hinaus — eine Druckerniedrigung von 31 mm, die bei Entnahme des zweiten Drittels Chlor (42 ccm), also über die Bildung von IrCl hinaus, bei 744° sogar 139 mm betrug. Mit dieser sprungweisen isothermen Druckänderung aber ist die Existenz der zwei neuen Valenzstufen nachgewiesen. Der Rückstand zeigt in der That nach dem Abschlämmen entstandenen Metalls die Zusammensetzung von Monochlorid, IrCl.

Ber. Ir 84.45. Gef. Ir 83.12.

Ähnliches Verhalten zeigte bei der Zersetzung ein gesintertes Trichlorid, das aus Metall bei 740° im Chlorstrom erhalten war, indem es bei 760° erst 745 mm Druck aufwies, demgemäß im Strome reinen Chlors noch unverändert blieb, bei 770° aber langsam Chlor abspaltete und IrCl<sub>2</sub> bildete, wie die Analyse des Rückstandes nach dem Abschlämmen des schwereren Metalls dartat.

Ber. Ir 73.13. Gef. Ir 72.05.

Das außerordentlich große Existenzbereich des Trichlorids liegt daher im Chlor von 1 Atm. zwischen  $763^{\circ}$  und  $<100^{\circ}$ . Je nach seiner Herstellungsart und Temperatur besitzt es verschiedene Farbe, die durch die verschiedene Verteilung bedingt ist, wie in besonderer Abhandlung gezeigt werden soll. Dunkelolivgrün ist das feinst verteilte, gelb bis rotbraun und sogar blauschwarz die weniger oder mehr gesinterten, deutlich krystallisierten Produkte. Dieser letzteren spez. Gew. ist 5.30. Von Säuren, auch konzentrierter  $H_2SO_4$  und Königswasser, und von Laugenlösung wird es nicht angegriffen. Bereits bei  $470^{\circ}$  gehen merkliche Mengen flüchtig, von 0.2 g 1 mg in 2 Stunden.

#### Iridium-dichlorid, $IrCl_2$ .

Entsprechend der Tension des Iridiumtrichlorids und seiner festgestellten Dissoziation bei  $770^{\circ}$  im Chlorgas ließ sich bei dieser Temperatur aus Metall im Chlorstrom das Dichlorid gewinnen, auf welches der stufenweise Abbau mit sprungweise geänderter Tension schon hatte schließen lassen. Dieser Tensionssprung zeigte sich auch bei der Aufnahme von Chlor durch Metall aus der Aufzeichnung von Zeitkurven durch Analyse des jeweiligen Chlorierungsprodukts (s. Streichers Dissert.). Bei strenger Vermeidung einer Temperaturverminderung unterhalb  $770^{\circ}$ , auch beim Einsetzen des Metalls in das Reaktionsrohr, erwies sich das Produkt nach dem Abschlämmen des schwereren unveränderten Metalls als Dichlorid.

$IrCl_2$ . Ber. Metall 73.13. Gef. 73.81, 72.3.

Das so gewonnene Dichlorid ist deutlich krystallisiert und von brauner Farbe, es ist ähnlich dem gesinterten Trichlorid, auch in seiner Unangreifbarkeit durch Säuren und Basen. Bei  $770^{\circ}$  im Chlorstrom entstanden, zerfällt es bereits wieder bei  $780^{\circ}$  zu einem kupferroten krystallisierten Chlorid, der anderen neuen Wertigkeitsstufe des Iridiums, dem Monochlorid,  $IrCl$ .

In Übereinstimmung damit steht seine Tensionskurve, zu deren Aufnahme ein Dichlorid benutzt wurde, das durch Zersetzung von Trichlorid bei  $770^{\circ}$  im Chlorstrom dargestellt war und 72% Iridium enthielt. Ihre Druckpunkte sind in der Tabelle als Versuch 3 zusammengestellt und liegen sämtlich auf einer logarithmischen Kurve, die ein wenig tiefer als die von  $IrCl_3$ , dieser nahezu parallel verläuft und bei  $773^{\circ}$  1 Atm. erreicht. Auch hier ist jeder Punkt als Gleichgewicht charakterisiert worden und auch hier war Druckerniedrigung durch feste Lösung bei isothermer Zersetzung nicht zu beobachten. Die Druckverminderung trat erst ein als die Zersetzung die Zusammen-



setzung von  $\text{IrCl}$  überschritt, bei  $771^\circ$  von 733 mm auf 442 mm. Das Existenzgebiet des Dichlorids ist daher im atmosphärischen Chlor nur  $10^\circ$ , zwischen  $763^\circ$  und  $773^\circ$ .

#### Iridium-monochlorid, $\text{IrCl}$ .

Man gewinnt es durch isotherme Zersetzung von Dichlorid im Chlorstrom oberhalb  $773^\circ$ , beispielsweise bei  $780^\circ$  oder besser  $790^\circ$ , nach dem Abschlämmen des durch Dissoziation entstandenen schwereren Metalls.

Ber. Ir 84.5, Cl 15.52.  
Gef. » 82.6, 84.1, » 15.82.

Die Existenzgrenzen ergeben sich aus der Tensionskurve, deren Druckpunkte in der Tabelle als Versuch 4 verzeichnet sind. Sie wurde gewonnen mit 0.85 g Substanz, die aus Dichlorid bei  $790^\circ$  entstanden war. Sie liegt wesentlich tiefer als die von  $\text{IrCl}_2$ , der sie aber wiederum zum größten Teile parallel verläuft. Feste Lösung zeigte sich auch hier nicht. Bei  $798^\circ$  wird der Druck von 1 Atm. erreicht, so daß das Beständigkeitsgebiet im Chlorstrom sich über  $25^\circ$  erstreckt zwischen  $773$ — $798^\circ$ .

Demgemäß entsteht es auch aus Metall bei  $780$ — $790^\circ$ , allerdings nur langsam wie das Dichlorid, da ihr Bildungspotential bei diesen Temperaturen nur gering ist. Nach dem Abschlämmen des unveränderten Metalls war das leichteste Produkt in 6 Versuchen stets  $\text{IrCl}$ .

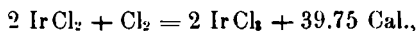
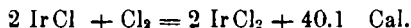
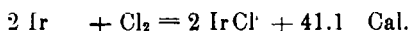
Gef. Metall 85.5, 83.7, 85.7, 85.0, 83.7, 85.0.  
» Cl 14.5, 16.3, —, 14.9, 16.1, 14.8.

Es ist daher empfehlenswerter, zur Darstellung zunächst  $\text{IrCl}_2$  aus Metall durch Chlorierung bei  $600$ — $620^\circ$  zu gewinnen, dies sintern zu lassen und es zur Bildung von  $\text{IrCl}_2$  und  $\text{IrCl}$  bei möglichst hoher Temperatur, also  $770^\circ$  bzw.  $795^\circ$  im Chlorstrom zu zersetzen; freilich ohne  $773^\circ$  bzw.  $798^\circ$  zu überschreiten.

Die kupferroten Kryställchen von Monochlorid haben das spez. Gew. 10.18 — metallisches Iridium hat 22.4 —. Sie sind, wie  $\text{IrCl}_2$  und  $\text{IrCl}_3$ , unlöslich in Säuren, auch in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , und Basen. Entsprechend den hohen Temperaturgrenzen seiner Existenz ist es flüchtiger als Di- und Trichlorid, so daß von 0.2 g in 2 Stdn. bei  $790^\circ$  6.4 mg fortsublimierten. Wie nach der Tensionskurve vorauszusehen war, chlorierte es sich bei  $765^\circ$  zu Dichlorid.

Berechnet man für die vierfache kontinuierlich einander folgende Valenzbetätigung des Iridiums gegen Chlor die Wärmetönung  $Q'$  bei Zimmertemperatur aus den Chlortensionen nach der Näherungsgleichung

des Nernstschen Wärmetheorems, so erhält man für  $p = 1$  Atm. (und ebenso für  $p = 500$  mm) die Werte:



während für die nächstfolgende Reaktionsgleichung:  $2 \text{ IrCl}_3 + \text{Cl}_2 = 2 \text{ IrCl}_4$ , sich höchstens der Maximalwert für  $Q'$  berechnen läßt. Die kaum von einander verschiedenen Zahlen der drei ersten Stufen lassen deutlich deren Ähnlichkeit erkennen und erklären, warum es jetzt erst gelang, eine differenzierte Eigenschaft der beiden neuen Chloride zu finden und sie dadurch zu gewinnen. Das energetisch weit abliegende Tetrachlorid dagegen hat andere Eigenschaften, ist z. B. wasserlöslich, wie die kleinen Mengen in dem mit flüssigem Chlor behandelten Trichlorid erkennen ließen.

Zusammenfassung: 1. Die Darstellung von wasserfreiem Iridium-tetrachlorid gelingt nur sehr langsam unterhalb  $100^\circ$  aus Trichlorid und Chlor unter hohen Drucken, so daß nur sehr geringe Mengen entstanden. Der Komplex  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  verliert die Salzsäure erst oberhalb  $100^\circ$ , wobei bereits Chlor mit mehr als 1 Atm. Druck abgespalten wird.

2. Eine sehr einfache neue Methode zur schnellen Darstellung von Iridium-trichlorid aus Metall und Chlor bei  $600^\circ$  wurde gefunden. Durch statische Druckmessungen wurde sein Existenzgebiet festgestellt und durch sein Verhalten im Chlorstrom von 1 Atm. das Resultat bestätigt.

3. Es wurden durch Dissoziation von Trichlorid wie durch Chlorierung von Metall die Chloride zweier neuer Wertigkeitsstufen des Iridiums gefunden, das Dichlorid und Monochlorid,  $\text{IrCl}_2$  und  $\text{IrCl}$ , durch ihre Chlortensionskurven wurde ihr Existenzgebiet umgrenzt und das Resultat durch das Studium ihres Verhaltens im Chlorstrom bestätigt. Einige Eigenschaften der reinen Chloride wurden untersucht.

4. Die Dissoziationswärmen der drei Chloride wurden berechnet.