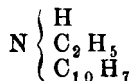
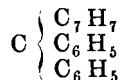


A ethylnaphtylamin



wird leicht durch Reduction des Acetonaphtylthiamids $\text{CH}_3\text{CSNHC}_{10}\text{H}_7$ bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Die mit Kali in Freiheit gesetzte, mit Aether ausgeschüttelte rohe Base wurde in das salzsaure Salz, das in Wasser leicht löslich ist und daraus in warzenförmigen, weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 193^0 etwa krystallisirt, und dieses weiter in das Platinsalz übergeführt. Letzteres stellt kleine, gelbe Prismen dar ¹⁾. Das bromwasserstoffsäure Salz des Aethylnaphtylamins ist schon von Limpricht ²⁾ aus Naphtylamin und Bromäthyl gewonnen worden; die freie Base hat er hieraus jedoch nicht darstellen können.

Auch Benzodiphenylthiamid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ tauscht, wenn gleich weniger leicht wie die beiden vorher angewandten Thiamide, seinen Schwefel gegen Wasserstoff aus; man erhält so das Benzyl-diphenylamin,



ein tertiäres Amin, das in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $86.5 - 87^0$ krystallisirt und seither noch nicht dargestellt worden ist. In kaltem Alkohol ist es wenig, in Wasser kaum, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich. Es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Die weitere Ausdehnung der synthetischen Amidinreaction (z. B. auf Amidophenol, Amidobenzoësäure, Harnstoffe u. s. w.), sowie die Gewinnung anderer Thiamide aus so erhaltenen Amidinen möchte ich mir auch fernerhin vorbehalten.

Bonn, den 31. August 1878.

464. C. Seubert: Ueber einige Doppelsalze des zweiwerthigen Iridiums.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]
(Eingegangen am 11. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung von reinem Iridium behufs einer Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes, bediente ich mich zur Aufschliessung des Rohmaterials (des „Iridiumoxyds“ der Petersburger Münze), der von Bunsen ³⁾ angegebenen Modification des Wöhler'schen Verfahrens. Die erhaltene Iridiumlösung befreite ich nach den

¹⁾ Nur das Platinsalz wurde der Analyse unterworfen.

²⁾ Limpricht, Annal. d. Chemie 99, 117.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, S. 274 ff.

von Bunsen¹⁾ und von Schneider²⁾ angewendeten Methoden von den übrigen Platinmetallen.

Bei der Trennung des Iridiums vom Rhodium nach Bunsen's Angabe erhält man Doppelsalze des Iridiums mit saurem Natriumsulfit in Form mehr oder weniger voluminöser, weissgelber Niederschläge.

In einem der zur Ausfällung benutzten Kolben schieden sich weissgelbe, atlasglänzende Schüppchen ab, die sich durch Abschlämmen von einem in grösster Menge entstehenden amorphen Niederschlage annähernd trennen liessen. Die Bildung dieses schuppig-krystallinischen Salzes hat schon Bunsen³⁾ beobachtet, aber dasselbe nicht näher untersucht.

Der Niederschlag in einem andern Kolben bestand vorwiegend aus breiten, weissen Nadeln, die theilweise 1 cm Länge und 2 mm Breite erreichten. Dieselben konnten nach dem Trocknen über Schwefelsäure durch Auslesen mit der Loupe von geringen Beimengungen der andern Niederschläge getrennt werden.

Ein drittes Salz schied sich bei längerem Stehen der zum Ausfällen benützten Lösung des sauren Natriumsulfits in Form sternförmig gruppirter, sehr dünner Nadeln an den Wandungen des Glasballons aus. Diese Nadeln waren nur sehr schwach gelblich gefärbt; auf dem Filter bildeten sie ein Haufwerk verfilzter Krystalle.

Der Bildungsweise nach war es höchst wahrscheinlich, dass die weissgelben Salze die den von Litton und Schnedermann, Lang, Birnbaum und Anderen beschriebenen Doppelsalzen des Platinsulfits mit den Alkalisulfiten entsprechenden Iridiumverbindungen darstellten.

Dem entsprachen sowohl die äussern Eigenschaften, als das allgemeine Verhalten der Salze gegen Reagentien.

Zunächst war es nicht möglich, die Salze durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen. In kaltem Wasser lösten sich dieselben in ganz unerheblicher Menge, in heissem etwas reichlicher, doch nicht ohne Zersetzung. Die wässrige Lösung ging trübe durch's Filter und schied beim Erkalten und Einengen über Schwefelsäure amorphe, weisse Flocken und Salzkrusten ab. Versuche mit wässriger schwefliger Säure gaben keine bessern Resultate. Ich musste mich deshalb begnügen, durch Abschlämmen und mechanisches Auslesen die Salze möglichst zu reinigen und von einander zu trennen.

Die Salze reagirten sämmtlich sauer; in Säuren lösten sie sich unter schwacher Gelbfärbung und Entweichen von Schwefeldioxyd. Doch war es nicht möglich, selbst beim Kochen, mit verdünnter Salzsäure die schweflige Säure ganz auszutreiben. Concentrirte Schwefel-

1) l. c.

2) Ueber Abscheidung des reinen Platins und Iridiums. Dorpat 1868.

3) l. c., S. 280.

säure löste unter schwacher Braunfärbung; die Lösung wurde beim Kochen dunkler und nahm schliesslich die schön grüne Farbe des Sesquisulfates an. Die helle Farbe der Auflösung der Salze in verdünnten Säuren ging durch oxydirende Mittel, wie Salpetersäure, Chlor oder freier Sauerstoff, in Grün und dann in Blau über. Alkalien und Chloralkalien fällten aus der sauren Lösung amorphe, weisse Niederschläge, die alles Iridium enthielten, ebenso verhielt sich Silbernitrat. Beim Stehen an der Luft färbten sich der Niederschlag und die darüber stehende, alkalische Flüssigkeit schön blau; die ammoniakalische Lösung ging durch Amethystroth in Blau über. Gegen Alkalien zeigten sich die Salze ungemein widerstandsfähig, eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron zersetzte sie selbst beim Kochen nicht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbten sich die Salze unter Entweichen von Schwefeldioxyd dunkler und beim Glühen hinterblieb ein Skelet von schwarzem Iridiummetall und schwefelsaurem Natrium. Königswasser löste von dem metallischen Rückstande nicht eine Spur.

Die Analyse der Verbindungen wurde in der Weise ausgeführt, dass durch Schmelzen mit Soda und Salpeter das Salz zersetzt und die schweflige Säure oxydirt wurde. Aus dem wässrigen Auszuge der Schmelze wurde, nach dem Ansäuern, durch Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt und nach dem Glühen der schwefelsaure Baryt wiederholt mit Salzsäure ausgekocht.

Das blauschwarze Iridiumssequioxyd wurde durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt. Ein anderer Theil des Salzes wurde sehr gelinde im Wasserstoff geglüht, das entstandene Schwefelnatrium durch Salzsäure vom Iridium getrennt und das Natrium als Chlor-natrium gewogen. Die Wasserbestimmungen wurden durch Auffangen des beim Glühen im Luftstrome entweichenden Wassers im gewogenen Chlorcalciumrohre ausgeführt. Die Substanz wurde hierzu mit trockener Soda und Salpeter gemischt und etwa auftretende Untersalpetersäure durch glühendes, metallisches Kupfer entfernt.

Rahmgelbe Krystallschuppen.

0.5972	Subst. gaben	0.2388	NaCl und	0.1408	Jr.
0.5542	-	-	0.1152	H ₂ O.	
1.3650	-	-	1.5778	BaSO ₄ .	

		Berechnet	Gefunden
Jr ¹⁾	193	23.22 pCt.	23.57 pCt.
4 SO ₃	320	38.51 -	39.69 -
6 Na	138	16.61 -	15.72 -
10 H ₂ O	180	21.66 -	20.79 -
	831	100.00 pCt.	99.77 pCt.
	= Jr SO ₃ . 3 Na ₂ SO ₃ + 10 H ₂ O.		

¹⁾ Jr 192, 744 = 193 gerechnet.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach dem schweflig-sauren Platinoxydul-Natron, $\text{Pt SO}_3 \cdot 3 \text{Na}_2 \text{SO}_3 + x \text{H}_2 \text{O}$, Litton's und Schnedermann's¹⁾ analog. Die geringe Genauigkeit der Analyse rührt von einer Beimischung der andern Salze her, von der das Salz nicht ganz zu befreien war.

Breite, milchweisse Nadeln.

I) 0.3388 Subst. gaben 0.0304 $\text{H}_2 \text{SO}$ und 0.1420 Na Cl .

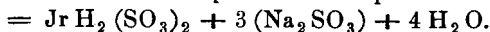
0.2694 - - 0.4030 Ba SO_4 und 0.0624 Jr.

II) Die Verbindung wurde durch Decantiren mit Wasser nochmals gewaschen. Sie zerfiel dabei in ein Haufwerk feiner, milchweisser Nadeln.

0.7058 Subst. gaben 0.1742 Jr und 1.0244 Ba SO_4

0.8610 - - 0.3790 Na Cl .

		Berechnet		Gefunden	
H_2	2	—	pCt.	—	pCt.
Jr	193	24.03	-	23.16	- 24.68 -
6 Na	138	17.19	-	16.48	- 17.30 -
5 SO_3	400	49.81	-	51.36	- 49.83 -
4 $\text{H}_2 \text{O}$	72	8.97	-	8.97	- - -
	805	100.00	pCt.	99.97	pCt.



Dieses Salz ist offenbar als ein saures Sulfit des Iridiumoxyduls aufzufassen und seine Zusammensetzung durch obige Formel auszudrücken.

Feine, weisse Nadeln.

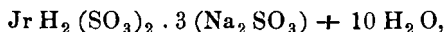
0.5670 Subst. gaben 0.7236 Ba SO_4

0.6180 - - 0.2335 Na Cl und 0.1278 Jr.

0.4025 - - 0.0899 $\text{H}_2 \text{O}$.

		Berechnet		Gefunden	
Jr	193	21.14	pCt.	20.68	pCt.
6 Na	138	15.12	-	14.86	-
5 SO_3	400	43.81	-	43.78	-
10 $\text{H}_2 \text{O}$	180	19.71	-	20.87	-
H_2	2	0.22	-	—	-
	913	100.00	pCt.	100.19	pCt.

Die Constitution dieses Salzes ist demnach



und es unterscheidet sich von vorigem nur durch den Wassergehalt.

Die entsprechende Kaliumverbindung hat Claus sowohl beim Iridium als beim Platin dargestellt. Er liess es zunächst²⁾ fraglich,

¹⁾ Ann. Pharm. 42, S. 316. Die Angaben über den Wassergehalt differiren bei den verschiedenen Beobachtern sehr erheblich.

²⁾ Journ. pract. Chem. 42, 359.

ob in dem Iridiumsalse, $\text{JrO} \cdot 3 \text{K}_2\text{O} \cdot 5 \text{SO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$, Iridiumoxydul enthalten sei, gibt aber später ausdrücklich an¹⁾, das saure schweflige-saure Platinoxydalkali verhalte sich, wie die ihm entsprechende Iridium-Verbindung, $\text{JrO} \cdot 3 \text{K}_2\text{O} \cdot 5 \text{SO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Unter den Endprodukten der Einwirkung saurer Alkalisulfite auf Iridiumlösungen endeten sich demnach neutrale und saure schweflige-saure Doppelsalze, in denen das zweiwerthige Iridium anzunehmen ist. Nun beobachtet man aber bei der Einwirkung der schwefligsauren Salze auf Iridiumlösungen eine vorübergehende Rothfärbung, die jedenfalls von der Bildung einer Zwischenstufe herrührt.

Um hierüber Näheres zu erfahren, liess ich wässrige schweflige Säure auf reinen Iridiumsalmiak einwirken.

In die auf dem Wasserbade auf etwa 70° C. erhitzte Säure trug ich Iridiumsalmiak im Ueberschusse ein. Derselbe löste sich in beträchtlicher Menge in der Säure zu einer im durchfallenden Lichte rothbraunen, im auffallenden olivenfarbenen Flüssigkeit. Dieselbe wurde von dem ungelösten Salze abfiltrirt und eingedampft. Es entwichen reichliche Mengen Salzsäure, während sich ein moosgrünes, krystallinisches Pulver abschied. Dasselbe wurde herausgenommen und mit verdünntem Weingeist, in dem es ganz unlöslich ist, gewaschen und in Wasser gelöst.

Aus der wässrigen Lösung krystallisirten bei starker Concentration dunkelgrüne, im durchfallenden Lichte braunrothe Nadeln, die an der Luft sehr rasch zu grünem Pulver verwirrten. Die Verbindung erwies sich als das schon von Claus beschriebene Iridiumammoniums sesquichlorid, $\text{Jr}_2 \text{Cl}_6 \cdot 6 \text{NH}_4 \text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

In dem Maasse, als die Abscheidung dieses Salzes aus der sauren Flüssigkeit erfolgt, wird dieselbe heller und reiner roth. Bei starker Abkühlung erhält man aus der sehr concentrirten Lösung schön orangerothe, glänzende Krystalle, die ungemein leicht löslich, aber nicht zerfliesslich sind. Sie reagiren stark sauer; ihre Lösung macht aus Alkalicarbonaten die Kohlensäure frei und man erhält Krystalle rother, sehr unbeständiger Salze, die wie die Säure deutlich süß schmecken. Ihre Lösungen verlieren schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig ihre Krystallisationsfähigkeit. Die wässrige Lösung scheidet dann auf Zusatz von Weingeist ein schweres, dunkel rothes Oel ab, das beim Behandeln mit absolutem Alkohol zu einer ziegelrothen Masse erstarrt. Dies tritt sowohl beim Kalium- als beim Ammoniumsalze ein; die nähere Untersuchung dieser Produkte war mir noch nicht möglich.

Die Analyse der rothen, sauren Verbindung ergab:

0.5515 Subst. gaben 0.1880 Jr.

0.7617 - - 0.2574 Jr.; 1.1449 AgCl und 0.3264 BaSO₄.

¹⁾ Ann. Pharm. 107, S. 137; J. B. 1858, S. 212.

		Berechnet	Gefunden	
Jr	193	34.46 pCt.	34.09 pCt.	33.80 pCt.
6 Cl	213	38.04 -		37.16 -
4 (NH ₄)	72	12.85 -		
SO ₃	80	14.29 -		14.71 -
H ₂	2	0.36 -		
	560	100.00 pCt.		

Das in rhombischen Tafeln krystallisierende Ammoniumsalz ergab:

0.6292 Subst. gaben bei 100° C = 0.0808 H₂O.

1.0464 - - - = 0.1354 -

0.9483 trockn. Subst. gaben 0.3716 Jr.; 1.1184 AgCl und 0.4580 BaSO₄.

0.4362 - - - 0.1713 Jr.

Trocknes Salz:

		Berechnet	Gefunden	
Jr	193	39.63 pCt.	39.19 pCt.	39.27 pCt.
4 Cl	142	29.16 -	29.16 -	
4 NH ₄	72	14.78 -		
SO ₃	80	16.43 -	16.58 -	
	487	100.00 pCt.		

Wasserhaltiges Salz:

		Berechnet	Gefunden	
Jr	193	34.52 pCt.	34.12 pCt.	34.20 pCt.
4 Cl	142	25.40 -	25.40 -	
4 NH ₄	72	12.88 -		
SO ₃	80	14.32 -	14.44 -	
4 H ₂ O	72	12.88 -	12.84 -	12.94 -
	559	100.00 pCt.		

Das Kaliumsalz wurde in kleinen Krystallplättchen, die zu schön rothen, runden Warzen vereinigt waren, erhalten.

Ihre Analyse ergab:

0.7040 Subst. gaben 0.0886 H₂O.

0.6066 - - - 0.1953 Jr und 0.1664 K Cl.

		Berechnet	Gefunden	
Jr	193	32.12 pCt.	32.22 pCt.	
K ₂	78	12.98 -	13.07 -	
2 (NH ₄)	36	5.99 -		
SO ₃	80	13.31 -		
4 Cl	142	23.62		
4 H ₂ O	72	11.98 -	12.59 -	
	601	100.00 pCt.		

Nach diesen Analysen und den daraus abzuleitenden Formeln müssen diese Salze als Molekularadditionen des in freiem Zustande

nicht bekannten Iridiumchlorürs, Jr Cl_2 , und der schwefligen Säure oder ihrer Salze betrachtet werden. Dafür spricht auch die ausserordentliche Unbeständigkeit der Verbindungen.

Es wäre demnach die rothe Säure aufzufassen als $\text{Jr Cl}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{H}_2 + 4 \text{NH}_2 \text{Cl}$; das Ammonsalz als $\text{Jr Cl}_2 \cdot \text{SO}_3 (\text{NH}_4)_2 + 2 \text{NH}_4 \text{Cl} + 4 \text{H}_2 \text{O}$; das Kalisalz als $\text{Jr Cl}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{K}_2 + 2 \text{NH}_4 \text{Cl} + 4 \text{H}_2 \text{O}$.

Schon Claus hat die Bildung von Iridiumchlorür bei der Einwirkung saurer Sulfito auf Iridiumssequichlorüre bemerkt. Er beschreibt das aus saurem Kaliumsulfid und Kaliumiridiumssequichlorür erhaltene mennigrothe Salz als $\text{Cl}_2 \text{Jr}_2 (\text{SO}_3)_4 \text{K}_4 + 4 \text{KCl} + 12 \text{H}_2 \text{O}$ oder auch als $4 (\text{KCl}) \text{Jr Cl}_2 + 2 (\text{K}_2 \text{O} \cdot \text{SO}_2) \text{JrO} \cdot 2 \text{SO}_2 + 12 \text{H}_2 \text{O}$ und nimmt darin Jr Cl_2 und $\text{Jr O} \cdot \text{SO}_3$ an.

Die endgültige Beantwortung der Frage nach der Zusammensetzung dieser Salze verspricht interessante Aufschlüsse über die Constitution complicirter Molekeln¹⁾.

465. C. Seubert: Ueber das Atomgewicht des Iridiums²⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]
(Eingegangen am 11. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unterstützt von reichem Materiale an „Iridiumoxyd“ habe ich es unternommen, das Atomgewicht des Iridiums, welches aus einem einzigen Versuche von Berzelius³⁾ 1829 berechnet worden war, neu zu bestimmen. Durch Reinigung meines rohen „Iridiumoxyds“ nach den Angaben Bunsen's⁴⁾ und v. Schneider's⁵⁾ gelang es mir, etwa 150 g reines Iridium darzustellen.

Bei der grossen Indifferenz des metallischen Iridiums gegen Reagentien war die Ermittlung des Atomgewichts durch Synthese ausgeschlossen. Zur Ausführung der „Analyse“ aber schienen namentlich zwei Salze durch ihre Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit geeignet. Es sind dies das Iridiumammoniumchlorid und das Iridiumkaliumchlorid. Beide Salze sind den entsprechenden Platinverbindungen isomorph; sie krystallisiren in regulären Octaëdern.

Für die Wahl des Kaliumsalzes sprach besonders noch der Umstand, dass Berzelius sich bei einer Atomgewichtsbestimmung des Iridiums dessen bedient hatte, somit eine genaue Wiederholung seines Versuches möglich war.

¹⁾ Die Untersuchung dieser Salze wird, im Anschluss an Birnbaum's frühere Arbeiten, im Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe fortgesetzt.

²⁾ Inaugural-Dissertation. Tübingen 1878.

³⁾ Pogg, Ann. 13, S. 468 und ff.

⁴⁾ Ueber das Rhodium. Ann. Chem. Pharm. 146, S. 274 ff.

⁵⁾ Ueber Abscheidung des reinen Platins und Iridiums. Dorpat 1868.