

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 Iridiumsquesquichlorüre bemerkt. Er beschreibt das aus saurem Kaliumsulfid und Kaliumiridiumsquesquichlorür 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.

Zur Darstellung der beiden Salze schloss ich 75 g reines Iridium, mit 240 g trockenen, reinen Chlornatriums innig gemengt, in dem von Bunsen ¹⁾ beschriebenen Apparate in einer Operation auf. Die Aufschliessung war sehr vollständig; der Kolbeninhalt war von grauer Farbe, stark zusammengesintert und löste sich unter starker Erwärmung in Wasser mit tief schwarzbrauner Farbe. Schon auf dem Filter schieden sich schwarze, nadelförmige Krystalle von Iridiumnatriumchlorid ab; im Filtrate krystallisirten sie bis zu 2 cm Länge aus. Sie waren stark glänzend und tiefschwarz mit eigenthümlich bräunlichem, metallischem Reflex. Der Versuch, sie aus Wasser umzukrystallisiren, misslang; bei höchster Concentration und starker Abkühlung der Lösung waren keine Krystalle zu erhalten. In Weingeist löste die Verbindung sich leicht unter theilweiser Reduction zu Iridiumnatriumsesquichlorid.

Die Formel des schwarzen Natriumiridiumchlorids ist $Jr Na_2 Cl_6 + 6 H_2 O$. Durch die Lösung dieses Salzes wurde ein langsamer Chlorstrom bis zur völligen Sättigung geleitet und sodann die eine Hälfte mit reinem gepulvertem Chlorkalium, die andere mit reinem Chlorammonium geschüttelt.

Die Doppelsalze fielen als dunkel kirschrothe, krystallinische Pulver aus. Sie wurden durch Decantiren mit Wasser gewaschen und auf mit Glaswolle verstopften Trichtern gesammelt. Das weitere Auswaschen geschah mit Salmiak- resp. Chlorkaliumlösung.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei in die Salzlösung zur Oxydation etwa gebildeter niederer Chlorstufen jedesmal Chlorgas eingeleitet wurde, wurden die Salze rein erhalten. Sie wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Beide waren glänzend schwarz und das Licht lebhaft brechend. Die Krystalle des Kaliumsalzes waren doppelt so gross als die des Ammoniumsalzes, das Pulver beider von carminrother Farbe. Das Kaliumsalz wog 29 g, das Ammoniumsalz 26 g.

Ich hatte, um Fehlerquellen möglichst zu vermeiden, grosse Sorgfalt auf die Auswahl der Geräthe und Reagentien verwendet. Das destillirte Wasser befreite ich durch Destillation mit alkalischer Chamäleonlösung von Ammonsalzen und organischen Beimengungen. Es verdampfte in einer Platinschale ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Als Filter benutzte ich sehr dichtes, schwedisches Filtrirpapier; die Aschenbestimmung ergab von 15 Filtern 0.0114 Asche oder 0.0008 für jedes Filter.

Als Wage benutzte ich eine Staudinger'sche Wage, die $\frac{1}{10}$ mg noch sicher anzeigte; der Gewichtsatz war von Westphal in Celle,

¹⁾ l. c., S. 274 ff.

völlig neu und von mir genau controlirt. Wage und Gewichte wurden während der ganzen Dauer der Untersuchung von mir allein und ausschliesslich für diese gebraucht.

Das Iridiumammoniumchlorid, welches sich als wasserfrei erwies, wurde im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome geglüht, bis das Iridium in weissen, netzartig zusammenhängenden Blättchen zurückblieb. Aus dem Gewichtsverlust wurde Jr und $(\text{NH}_4)_2 \text{Cl}_6$ berechnet. Es wurden sieben Bestimmungen ausgeführt.

Wiederholte Versuche, das Chlor und Chlorammonium durch Auffangen der Salzsäure in U-förmigen, mit Wasser und Ammoniak gefüllten Röhren, und Chlorbestimmung in der mit dem sublimirten Salmiak vereinigten Flüssigkeit zu ermitteln, gaben zu wenig constante Zahlen, um sie bei der Berechnung verwerthen zu können. Der Grund mag darin liegen, dass die angewandten Kautschukstöpsel Salzsäure absorbirten, die durch Abwaschen nicht völlig zu entfernen war. Die Resultate fielen daher alle zu niedrig aus.

Bei dem krystallisirten Kaliumiridiumchlorid machte ich zunächst die unangenehme Entdeckung, dass es nicht vollkommen wasserfrei war. Schon Berzelius erkannte die Anwesenheit von „Verknisterungswasser“ in den Doppelsalzen der Chlorverbindungen der Platinmetalle mit den Chloralkalien, auch Bunsen machte darauf aufmerksam.

Stas ¹⁾ machte bei Gelegenheit der Darstellung reinen Chlorkaliums aus Kaliumplatinchlorid den Versuch einer Atomgewichtsbestimmung des Platins aus diesem Salze und dabei die unliebsame Entdeckung, dass dasselbe „selbst als staubförmiges, krystallinisches Pulver“ Wasser zurückhielt, das auch durch Erhitzen auf 200°C . nicht zu entfernen war. Stas gab in Folge dessen die Atomgewichtsbestimmung des Platins auf.

Ich trocknete das Kaliumiridiumchlorid, nachdem ich die Krystalle fein zerrieben hatte, durch gelindes Glühen in einem Strome von trockenem Chlorgas. Das getrocknete Salz wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reducirt, der Gewichtsverlust ermittelt, das Chlorkalium durch heisses Wasser ausgezogen und das zurückbleibende Iridium nach nochmaligem Glühen im Wasserstoffstrome gewogen. Die Chlorkaliumlösung wurde eingedampft und zur Entfernung des Verknisterungswassers der Rückstand erhitzt.

Die Zersetzung des Kaliumiridiumchlorids im Wasserstoffstrome erfordert einige Vorsicht. Der Gewichtsverlust wird meist erst bei mehrmaliger Glühung constant, wenigstens wenn man, wie ich es that, die Substanz im Schiffchen in einer Röhre glüht. Sodann darf die Hitze nicht zu hoch sein, da sonst leicht Chlorkalium verloren

¹⁾ l. c., S. 265.

wird, während andererseits bei zu gelindem Erhitzen das Iridium so fein zertheilt erhalten wird, dass es, namentlich beim Auswaschen, durch die dichtesten Filter dringt. Ich habe eben beginnende Rothgluth als die zweckmässigste Temperatur befunden. Ferner thut man gut, den Wasserstoff in der Röhre durch luftfreie Kohlensäure zu verdrängen, bevor man das Schiffchen herausnimmt. Das feinzzertheilte Metall wirkt nämlich so kräftig als „Iridiumschwamm“, dass sich der Inhalt des Schiffchens und das Innere der Röhre bei Zutritt der Luft sofort mit grossen Wassertropfen beschlagen.

Den Wassergehalt des Kaliumsalzes fand ich im Maximum zu 0.038 pCt., die kleinern Krystalle enthielten theilweise gar kein Wasser.

Ich ermittelte in 8 Portionen des Kalisalzes den Glühverlust im Wasserstoffgase, den Iridiumgehalt und die Menge des Chlorkaliums.

Nachstehend gebe ich die bei der Analyse beider Salze gefundenen Zahlen.

I. Ammoniumiridiumchlorid.

1) 2.9088 g Substanz verloren beim Glühen im Wasserstoff 1.6364 g Chlor und Chlorammonium und hinterliessen 1.2724 g Iridium.

2) 1.3164 Substanz verloren 0.7409 und liessen 0.5755 Jr.

3) 1.7122 - - 0.9632 - - 0.7490 -

4) 1.2657 - - 0.7121 - - 0.5536 -

5) 1.3676 - - 0.6667 - - 0.5980 -

6) 2.6496 - - 1.4907 - - 1.1586 -

7) 2.8576 - - 1.6087 - - 1.2489 -

Es wurden demnach gefunden

in Versuch Nr. 1) 43.742 pCt. Jr, 56.258 pCt. Verlust.

- - 2) 43.725 - - 56.275 - -

- - 3) 43.745 - - 56.255 - -

- - 4) 43.739 - - 56.261 - -

- - 5) 43.726 - - 56.274 - -

- - 6) 43.739 - - 56.261 - -

- - 7) 43.705 - - 56.295 - -

also im Mittel 43.732 pCt. Jr, 56.268 pCt. Verlust.

II. Kaliumiridiumchlorid.

1) 1.6316 g Substanz gaben 0.4779 Verlust im Wasserstoffstrome, entspr. dem an Iridium gebundenen Chlor; 0.6507 Jr und 0.5030 Chlorkalium, zusammen 1.6316 g.

2) 2.2544 g Substanz gaben 0.6600 Verlust, 0.8993 Jr und 0.6953 KCl, zus. 2.2546 g.

3) 2.1290 g Substanz gaben 0.6238 Verlust, 0.8488 Jr und 0.6560 KCl, zus. 2.1286 g.

4) 1.8632 g Substanz gaben 0.5457 Verlust, 0.7430 Jr und 0.5745 KCl, zus. 1.8632 g.

Aus dem Chlorverlust und dem Iridium:

$$29.291 : 39.880 = 141.828 : x = 193.100.$$

Das Mittel aus den acht Bestimmungen des Kalisalzes ist demnach
193.094

und das Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen:

193.220

oder, wenn man, wie dies meist geschieht, $H = 1$ setzt:

192.744.

Nach dem Berzelius'sehen Atomgewichte (= 196—198) betrüge der Iridiumgehalt des Kaliumiridiumchlorids 40.51 pCt. statt 39.98 pCt., eine Differenz, die unmöglich auf Beobachtungsfehlern beruhen kann, sondern in der Unreinheit des Berzelius'schen Materials sowie in dem oben erwähnten Verhalten des Kaliumiridiumchlorids bei der Reduction im Wasserstoff ihren Grund haben dürfte, indem Berzelius nur den Gewichtsverlust, nicht aber den Iridium- oder Chlorkaliumgehalt seines Salzes bestimmte, und ausdrücklich angibt, sein Iridium habe Osmium enthalten¹⁾.

466. J. Landauer: Zur Kenntniss der Absorptionsspectra.

(Eingegangen am 8. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Das Safranin.

Als Beitrag zur Beurtheilung der Frage, ob jede chemische Verbindung ihr eigenes Spectrum habe²⁾ oder ob dieser Satz in Bezug auf Absorptionsspectra nur unter grossen Einschränkungen giltig sei³⁾, theile ich im Folgenden aus einer noch nicht abgeschlossenen Reihe von Versuchen die Beobachtungen über das spectralanalytische Verhalten des Safranins mit.

Die Salze des Safranins⁴⁾ zeigen bekanntlich die merkwürdige Reaction, dass die rothe Farbe ihrer Lösung auf Zusatz von concentrirten Säuren, besonders von Schwefelsäure, in violett, indigoblau, blaugrün und zuletzt in smaragdgrün übergeht. In umgekehrter Reihenfolge tritt der Farbenwechsel auf, wenn Safranin in starken Säuren gelöst und der Flüssigkeit allmählich Wasser zugefügt wird.

Bei der spectroscopischen Betrachtung dieser Lösungen stellte sich heraus, dass jeder der erwähnten Farben ein eigenes Spectrum zukommt. Die grüne Lösung löscht die violetten, blauen und rothen Strahlen aus, die blaugrüne verbält sich ebenso bis auf die Nichtabsorption eines Theiles der rothen Strahlen; die blaue Lösung

1) l. c., S. 469.

2) Moser, Pogg., Ann. 160, 177; diese Berichte XI, 1416.

3) Vogel, diese Berichte XI, 1369 und 1562.

4) Hofmann und Geyger, diese Berichte V, 531.