

Absicht jeder Speculation über eventuelles Aequivalent- und Atomgewicht des Kobalt und Nickels, sowie des dem weissen Oxyd entsprechenden Metalles, bitten jedoch uns dieses Arbeitsgebiet auf kurze Zeit überlassen zu wollen.

3. W. Palmaer: Ueber die Iridiumammoniakverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn kochendes, kaustisches Ammon auf Iridiumtrichlorid ¹⁾, Iridiumtetrachlorid oder auf die Doppelsalze der genannten Chloride mit Chlorkalium einwirkt, so entstehen gleichzeitig drei ammoniakhaltige Chloride, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden. Diese enthalten alle dreierwerthiges Iridium; die Salze von vierwerthigem Iridium scheinen überhaupt nicht mit Ammon verbunden werden zu können. Wirkt Ammon z. B. auf Iridiumtetrachlorid ein, so tritt sogleich — wie schon Claus ²⁾ bemerkt hat — ein Farbenwechsel ein, indem die tief rothbraune Flüssigkeit olivengrün wird; dies beruht darauf, dass das Tetrachlorid zu Trichlorid, und zwar unter Bildung von Ammoniumhypochlorit, reducirt wird.

Bei den Analysen wurde der Iridiumgehalt dadurch bestimmt, dass die Verbindung in Wasserstoff geglüht wurde, wonach der Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und das zurückbleibende Metall gewogen wurde. Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas' Methode. Durch Glühen des Salzes mit Soda u. s. w. wurde das Chlor bestimmt; beim Schmelzen mit Soda bildet sich blaues Iridiumoxyd (Ir_2O_3), welches oft reducirt und dann gewogen wurde. Der Schwefel in den Sulfaten wurde in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Das schwerlöslichste Chlorid bildet mikroskopische, quadratische Tafeln von Orangenfarbe, die in Wasser wenig löslich sind. Beim Glühen entweichen Salmiak, Chlorwasserstoff und Iridium bleibt zurück. Das zwischen Fliesspapier ausgepresste Salz verlor beim Erhitzen bei 100° im Mittel 0.89 pCt. und die Anlysen ergaben:

	Mittel			
Ir	54.33	54.65	54.65	54.54 pCt.
N	11.91	12.19	—	12.05 »
Cl	29.98	29.94	—	29.96 »

¹⁾ Unter Iridiumtrichlorid, IrCl_3 , verstehe ich das gewöhnlich so genannte Iridiumsesquichlorid, Ir_2Cl_6 .

²⁾ Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.

Das Atomverhältniss ist:

$$\text{Ir} : \text{N} : \text{Cl} = 1 : 3.04 : 2.99.$$

Die Formel $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ fordert:

Ir	55.06	pCt.
N	11.98	›
Cl	30.38	›

Der kleine Verlust rührt wahrscheinlich von einem Gehalt an Wasser her, welches nicht bei 100° entfernt werden kann.

Dieser Körper wird von concentrirter Schwefelsäure auch beim Erhitzen bis weisse Dämpfe entweichen, nicht angegriffen.

Chloropurpureoiridiumchlorid, $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$, bildet tief weinrothe, octaëderähnliche Krystalle, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Glühen zerfällt es in Ammoniak, Salmiak und Iridium. Das zwischen Fliesspapier gepresste Salz verliert auch beim Erhitzen auf 200° nur ein wenig hygroskopisches Wasser. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
Ir	50.17	50.13	50.17 pCt.
N	18.33		18.22 ›
Cl	27.37		27.70 ›

Die Krystalle sind von Hrn. Prof. W. C. Brögger — im Mineralogischen Institut der Stockholmer Hochschule — gütigst gemessen worden; vorläufig wird mitgetheilt, dass die Krystalle dem rhombischen Systeme angehören und das Axenverhältniss $a : b : c = 0.9844 : 1 : 1.5512$ zeigen und also mit den entsprechenden Verbindungen von Kobalt und Rhodium¹⁾ vollständig isomorph sind.

Chloropurpureoiridiumsulfat, $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{ClSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Chlorochlorid wurde mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben, die Masse in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Lösung setzte bis 3 cm lange, hell weingelbe Prismen ab, die nach den Messungen von Prof. Brögger dem monosymmetrischen Systeme zugehören. Das Salz verliert bei 100° oder über Schwefelsäure 2 Moleküle Wasser.

Analyse:

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	7.83	7.98	8.08 pCt.
Ir	47.03		47.09 ›
N	17.59		17.09 ›
Cl	8.77		8.67 ›
S	7.56		7.81 ›

¹⁾ Jörgensen, Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen, Journ. für prakt. Chem. 135, 433.

Chloropurpureoiridiumnitrat, $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}(\text{NO}_3)_2$, wird erhalten, wenn das Sulfat mit einer berechneten Menge Baryumnitrat zersetzt wird. Hellgelbe, sternförmige Krystallaggregate. Das Salz ist wasserfrei.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ir	43.92	44.11 pCt.
N	22.66	22.40 »
Cl	8.29	8.11 »

Das leichtlöslichste Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Umkrystallisiren aus 40procentigem Weingeist gereinigt. Es bildet weiche, gelbe Nadeln. Beim Glühen wird es in Ammoniak, Salmiak und Metall zersetzt. Das zwischen Fliesspapier gepresste Salz verlor über Schwefelsäure oder bei 100° im Mittel 2.22 pCt. Wasser. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

			Mittel
Ir	51.11	50.64	50.88 pCt.
N	15.38	15.47	15.42 »
Cl	27.55	—	»

Das Atomverhältniss ist:

$$\text{Ir} : \text{N} : \text{Cl} = 1 : 4.15 : 2.96.$$

Hieraus geht unzweideutig hervor, dass der Körper ein Tetraamin ist. Die Formel $\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ fordert aber:

Ir	52.52 pCt.
N	15.24 »
Cl	28.98 »

Ein Sulfat wird erhalten, wenn man das Chlorid mit concentrirter Schwefelsäure zerreibt. Es krystallisirt in kurzen, gelben Prismen mit sehr krummen Flächen. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

Ir	48.40 pCt.
S	4.25 »
Cl	17.35 »

Das Atomverhältniss ist:

$$\text{Ir} : \text{S} : \text{Cl} = 1 : 0.53 : 1.95,$$

woraus hervorgeht, dass nur ein Drittel des Chlors in dem Chloride gegen SO_4 ausgetauscht ist. Die Formel $(\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ fordert:

Ir	48.49,	S	4.02,	Cl	17.84 pCt.
----	--------	---	-------	----	------------

Die Untersuchung der Iridiumammoniakverbindungen wird fortgesetzt.

Skoblikoff¹⁾ beschreibt ammoniakalische Verbindungen des zwei- und vierwerthigen Iridiums. In einer folgenden Mittheilung hoffe ich in eine nähere Kritik seiner Angaben eingehen zu können; hier will ich nur hervorheben, dass sein Ausgangsmaterial — »Iridiumchlorür« (IrCl_2) — ausser von ihm nur von Berzelius erwähnt wird und niemals analysirt worden ist.

Upsala, im December 1888. Universitäts-Laboratorium.

4. Lothar Meyer: Ueber Nitrirung.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus einer an anderem Orte²⁾ veröffentlichten Arbeit über die Nitrirung des Benzoles, welche, im Anschluss an die Untersuchung von Spindler³⁾, zwei meiner Schüler, die HH. Julius Giersbach und Arthur Kessler ausgeführt haben, erlaube ich mir der Gesellschaft einige Mittheilungen zu machen.

Es wurde zu diesen Untersuchungen das Benzol gewählt, weil bei seiner Nitrirung am wenigsten Nebenwirkungen zu befürchten waren und leicht ganz vermieden werden konnten. Das Verfahren wurde im Einzelnen, je nach den Zwecken abgeändert; stets aber der Umsatz durch Titrirung des nach bestimmter Zeit noch übrigen Restes der genau bekannten angewandten Menge Salpetersäure bestimmt.

Der aus der Laboratoriumspraxis längst qualitativ bekannte Einfluss der Concentration, also des Wassergehaltes der Salpetersäure, der hemmende Einfluss der Nitrirungsproducte, des Nitrobenzols und des Wassers, der Einfluss der Quantität der wirksamen Stoffe und des Wärmegrades wurden messend verfolgt und zum Theil graphisch dargestellt. Indem ich bezüglich der Einzelheiten auf die ausführliche Abhandlung verweise, beschränke ich mich hier auf die Hervorhebung der wichtigsten Ergebnisse.

Die Nitrirung des Benzoles stimmt darin mit vielen anderen chemischen Umsetzungen überein, dass sie im Anfange sehr rasch verläuft, sich aber bedeutend verlangsamt in dem Maasse, wie sich die Producte des Umsatzes in der Mischung anhäufen, indem letztere verzögernd wirken. Die Nitrirung weicht aber darin von den meisten anderen Vorgängen sehr wesentlich ab, dass zwar der eine der wirksamen Stoffe, die Salpetersäure, beschleunigend, der andere

¹⁾ Ueber einige neue Verbindungen des Iridiums. Journ. f. prakt. Chem. 58, 31.

²⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie II, Jahrg. 1888, 676.

³⁾ Diese Berichte XVIa, 1253; Ann. Chem. 224, 233.