

LES COMPLEXES HALOGENES D'IRIDIUM

I. L'HEXACHLOROIRIDITE DE SODIUM

G. PANNETIER, D. MACAROVICI* et M. GAULTIER

Laboratoire de Cinétique Chimique de la Faculté des Sciences de Paris, Paris, France

**Institut de Chimie, Cluj, Roumanie*

(Reçu le 30 juin 1971)

The thermal analysis of sodium hexachloroiridate(III) obtained by the method indicated by us showed that the complex crystallizes with 10 water molecules which are lost in two steps: 8 and 2 water molecules, respectively. The final product of the thermal decomposition of the complex in an oxygen atmosphere is iridium(IV) oxide, while under inert gases metallic iridium is formed. $\text{Na}_3(\text{IrCl}_6) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ crystallises in the rhombohedral system with $a = 16.677 \text{ \AA}$ and $\alpha = 100^\circ 01'$, space group $R\bar{3}m$, $d = 2.29$ and $Z = 9$. A monoclinic pseudolattice was observed with $a = 8.338 \text{ \AA}$, $b = 10.15 \text{ \AA}$, $c = 12.52 \text{ \AA}$ and $\beta = 107^\circ 06'$ and $Z = 2$.

L'hexachloroiridite de sodium $[\text{Na}_3(\text{IrCl}_6)]$ peut être obtenu directement par chloruration d'un mélange d'iridium métallique et de chlorure de sodium dans un courant de chlore gazeux, au-dessus de 800° , suivie de l'extraction par l'eau. C'est la méthode indiquée par Wöhler et Balz [1] et employée aussi par nous. Au lieu du chlore Delépine [2] a recommandé l'emploi du tétrachlorure de carbone.

Dans la littérature, d'autres méthodes d'obtention de ce complexe sont indiquées [3-6].

A partir de solutions aqueuses on peut obtenir [7], par concentration, le complexe cristallisé avec 12 molécules d'eau: $\text{Na}_3(\text{IrCl}_6) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

L'hexachloroiridite de sodium hydraté est très soluble dans l'eau (100 g H_2O dissolvent 31.46 g de sel anhydre à 15° et 307.26 g à 85°) [8], insoluble dans l'alcool éthylique absolu [7] et très peu soluble dans l'acétone [1].

D'après Claus [7] l'hexachloroiridite de sodium dodécahydraté se déshydrate spontanément à l'air en passant au dihydrate qui se présente sous forme de cristaux opaques, vert olive clair.

Delépine [6] observe que l'hexachloroiridite de sodium dodécahydraté forme souvent d'énormes cristaux noirs, s'effleurissant lentement à l'air.

Delépine et Boussi [9] ont obtenu le complexe dihydraté en déshydratant, à l'aide de l'acide sulfurique concentré sous vide, le dodécahydrate. Le même moyen a été utilisé par Ogawa [10] qui obtient le dihydrate sous forme de poudre blanc gris clair.

L'hexachloroiridite de sodium anhydre, poudre vert jaunâtre [11] ou blanche [10], est très hygroscopique. A l'air le sel anhydre reprend 10 molécules d'eau dans un intervalle de 24 heures [6, 12].

Des recherches [9] sur la déshydratation de l'hexachloroiridite de sodium dodécahydraté, à l'aide de l'acide sulfurique de diverses concentrations ont indiqué l'existence des hydrates à 10.6 et 2 molécules d'eau et probablement aussi à 3 molécules d'eau.

D'après Ogawa [8] entre le dihydrate obtenu dans le vide sulfurique et celui obtenu en chauffant à 70° le produit cristallisé, il n'y a pas de différences.

Le complexe hydraté, à 12 ou 10 molécules d'eau, fond dans son eau de cristallisation à 50° [7].

Les données sur les hydrates de ce complexe, trouvées dans la littérature, sont assez incertaines et contradictoires. Même l'existence du dodécahydrate peut être mise en question.

Selon Puche [11] le complexe hydraté est anhydre à 110°; la dissociation thermique commence avant 550° et est réversible. Le phénomène a été poursuivi par des mesures des tensions de vapeurs du chlore dégagé.

L'équation (1) représente la dissociation [11]:



Le diagramme d'équilibre indique deux inflexions: à 559°, la fusion du complexe et à 791°, la fusion du chlorure de sodium.

La couleur du complexe dodécahydraté dépend des dimensions des cristaux, à l'état de poudre il est vert olive et les gros cristaux sont noirs [6, 7, 11, 13, 14].

Les données sur la structure cristalline du complexe, trouvées dans la littérature [6, 13-15], ne sont pas concordantes et l'analyse radiocristallographique n'a pas été faite.

Dans certaines conditions l'hydrolyse du complexe dans la solution est possible, avec l'apparition de l'aquopentachloroiridite de sodium hydraté $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons étudié la structure cristalline de l'hexachloroiridite de sodium hydraté, de même que la dissociation thermique à l'aide des analyses thermogravimétrique et thermique différentielle.

Mode de travail

L'hexachloroiridite de sodium a été obtenu par chloruration directe d'un mélange d'iridium métallique et de chlorure de sodium en excès.

Nous avons placé le mélange dans un four tubulaire, porté à 800°, dans lequel passait un courant de chlore gazeux. La durée de la chauffe a varié en fonction de la quantité d'iridium.

Le produit de réaction a été extrait par de l'eau chaude. Le résidu insoluble contenant l'iridium métallique, qui n'a pas réagi, est séparé par filtration de la solution renfermant le complexe formé et l'excès de chlorure de sodium.

La plus grande partie de l'excès de chlorure de sodium a été éliminée de la solution par concentrations et cristallisations répétées.

Dans la solution très concentrée se sépare le complexe sous forme de gros cristaux noirs. Après les avoir séparés de leur solution, on lave superficiellement les cristaux avec de l'eau pour éliminer les traces de chlorure de sodium. Après le lavage on reprend les cristaux avec un très petit volume d'eau et on les reprécipite par l'acétone. Le précipité est filtré et lavé plusieurs fois avec l'acétone. Le complexe est de nouveau dissous dans l'eau et la solution évaporée lentement à l'air.

C'est le complexe cristallin obtenu par cette voie qui a été soumis aux analyses thermiques.

Pour l'analyse radiocristallographique nous avons sélectionné les cristaux séparés dans la solution même.

L'analyse thermogravimétrique a été faite à l'aide d'une balance Ugine-Eyraud sous air et sous atmosphère inerte d'azote.

L'analyse thermique différentielle a été faite à l'aide d'un microanalyseur "Bureau de Liaison" M2 (licence CNRS) également sous air et sous atmosphère inerte d'hélium.

Aussi dans le cas de l'analyse thermogravimétrique que dans le cas de l'analyse thermique différentielle les porte-échantillons ont été en platine, la vitesse de chauffage a été de 5°/min et la vitesse du gaz, mesurée à l'aide d'un compteur à bulles a été de 50 bulles/min. (Le compteur a été en essence un tube avec un diamètre de 8 mm immergé en 5 cm d'eau.) La substance inerte utilisée a été l'oxyde d'alumine calciné à 1300°.

L'étude radiocristallographique a été faite sur monocristal (la méthode du cristal tournant et la méthode Weissenberg) et sur poudre.

Pour avoir la certitude que le complexe ne se déshydrate pas pendant les manipulations, les cristaux sur lesquels nous avons fait les déterminations ont été placés dans l'huile de paraffine. Pour la méthode du cristal tournant et la méthode Weissenberg nous avons placé le cristal dans un tube Lindemann préalablement rempli d'huile de paraffine. Pour le spectre de poudre nous avons aussi utilisé une suspension dans l'huile de paraffine.

Pour les méthodes du cristal tournant et Weissenberg nous avons employé une installation "CGR" avec anticathode en cuivre (radiation $K_{\alpha\text{Cu}}$ avec $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) et pour le spectre des poudres un montage Siemann-Bohlin, par transmission, avec anticathode en fer ($K_{\alpha\text{Fe}}$ avec $\lambda = 1.9359 \text{ \AA}$)

Résultats et discussions

La dissociation thermique. La dissociation thermique de l'hexachloroiridite de sodium hydraté a une évolution différente en fonction de l'atmosphère sous laquelle elle a lieu.

En tenant compte des données trouvées dans la littérature, pour le calcul des résultats de l'analyse thermogravimétrique, nous avons envisagé trois structures stœchiométriques possibles du complexe cristallin obtenu: l'hexachloroiridite de sodium dodécahydraté, l'hexachloroiridite de sodium décahydraté et l'aquo-pentachloroiridite de sodium hexahydraté.

L'analyse thermogravimétrique sous air (fig. 1) nous a indiqué que la dissociation du complexe a lieu en trois étapes.

Nous avons trouvé la meilleure concordance des résultats avec les valeurs calculées pour l'hexachloroiridite de sodium décahydraté.

La première étape, qui commence à environ 40° et finit à $\sim 90^\circ$, correspond à une perte de poids théorique équivalente à huit molécules d'eau (calculé 22.05%, trouvé 21.82%).

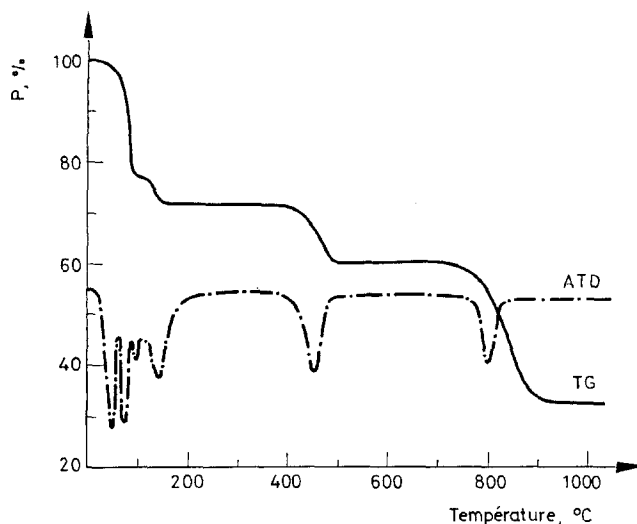


Fig. 1. Courbes d'analyse thermique de l'hexachloroiridite de sodium décahydraté sous air

La deuxième étape, correspondant à la perte de deux molécules d'eau, a lieu entre 105 et 140° (calculé 5.51%, trouvé 5.41%).

La troisième étape de la dissociation commence à 400° et prend fin à environ 470° . La perte de poids est équivalente à une molécule de chlore (calculé 10.84%, trouvé 10.57%). Selon l'équation (1) nous devons trouver une perte de poids équivalente à 1.5 molécules de chlore (calculé 16.26%).

En continuant le chauffage on a remarqué qu'à partir de $\sim 700^\circ$ commence une perte de poids dont la vitesse s'accroît progressivement devenant très accentuée entre 800 et 900° . Cette perte de poids prend fin à 920° et ne correspond plus à la décomposition du complexe mais à la volatilisation du chlorure de sodium résultant.

Le résidu final, calciné à 1000° , représente 33.45% du poids initial.

Nous ne pouvons pas exclure a priori l'existence du monochlorure d'iridium dans le résidu parce que la quantité de chlore éliminée correspond à deux atomes au lieu de trois atomes, si l'équation (1) est correcte.

Les calculs pour le résidu indiquent aussi bien la présence du monochlorure

d'iridium, IrCl (calculé 34.29%) que celle de l'oxyde d'iridium, IrO_2 (calculé 34.80%).

L'analyse thermique différentielle sous air indique une série de quatre effets endothermiques entre 60 et 120° correspondant à la déshydratation (fig. 1). La décomposition du complexe et le dégagement du chlore sont signalés par un effet endothermique maximum à 450°. A 800° apparaît l'effet endothermique dû à la fusion du chlorure de sodium (p. f. 801°). On n'observe pas d'effet thermique dû à la volatilisation du chlorure de sodium.

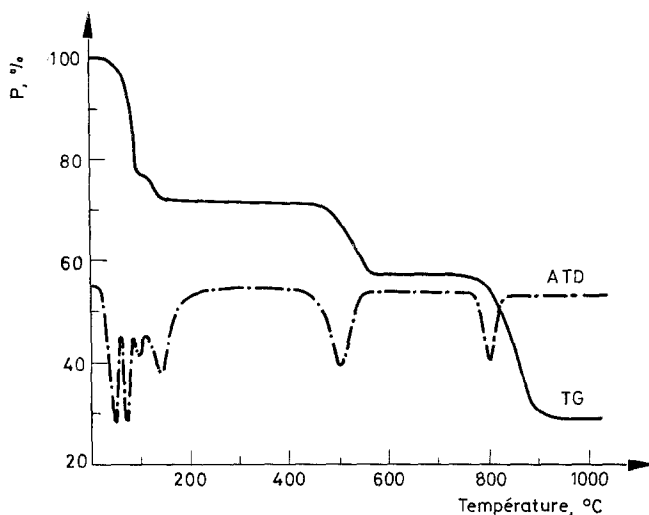


Fig. 2. Courbes d'analyse thermique de l'hexachloroiridite de sodium décahydraté sous atmosphère inerte

Les données des analyses thermiques sous atmosphère contrôlée sont présentées dans la figure 2.

L'analyse thermogravimétrique sous azote nous a indiqué aussi trois étapes de dissociation.

Les deux premières sont identiques à celles que nous avons trouvées précédemment et correspondent à la déshydratation. La troisième étape commence à 480°, donc à une température environ de cent degrés plus haute que dans le cas précédent, et prend fin à 570–580°. La perte de poids correspond à trois atomes de chlore, conformément à l'équation (1) (calculé 16.26%, trouvé 16.05%).

En continuant le chauffage jusqu'à 1000°, la volatilisation du chlorure de sodium se produit et le résidu formé est l'iridium métallique (calculé 29.23%, trouvé 29.43%).

En ce que concerne l'analyse thermique différentielle, la première partie de la courbe est identique à la précédente. La décomposition du complexe et le dégagement du chlore sont signalés par un effet endothermique à 530° (fig. 2). On peut

observer aussi l'effet endothermique provoqué par la fusion du chlorure de sodium à 800°.

La première conclusion à dégager est que le complexe cristallin hydraté obtenu par nous est le décahydrate $[\text{Na}_3(\text{IrCl}_6) \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$, dont l'existence a été signalée dans la littérature [6, 9, 12]. La déshydratation de ce complexe décahydraté se poursuit en deux étapes avec la perte de huit et de deux molécules d'eau.

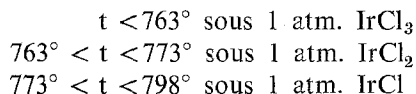
La décomposition thermique de l'ion complexe même $(\text{IrCl}_6)^{3-}$ est certainement influencée par le milieu gazeux, notamment par la présence de l'oxygène.

Le résidu obtenu lors de la dissociation du complexe sous air est formé soit par le monochlorure d'iridium (IrCl), soit par l'oxyde d'iridium (IrO_2); leurs poids moléculaires très proches ne permettent pas de les départager ($\text{IrCl} = 227.553$; $\text{IrO}_2 = 224.20$) dans les limites des mesures expérimentales.

Pour élucider la nature du résidu et par là le mécanisme de la réaction de dissociation sous air, on a abordé le problème par deux voies.

D'abord nous avons dosé le chlore du chlorure de sodium résultant de la calcination du complexe jusqu'à 600°, c'est-à-dire après la décomposition mais avant le commencement de la volatilisation du chlorure de sodium. Le dosage a été fait par extraction à l'eau du résidu et titrage potentiométrique de l'ion chlore par le nitrate d'argent. Nous avons trouvé trois équivalents de chlore pour le chlorure de sodium. Cela signifie que le complexe a été complètement détruit, mais la composition du résidu n'a pas été élucidée pour autant puisque le monochlorure d'iridium peut être stable dans les conditions de titrage.

Wöhler et Streicher [16] ont trouvé pour la chloruration de l'iridium métallique, des domaines d'existence assez étroits qui sont les suivants pour les trois chlorures possibles :

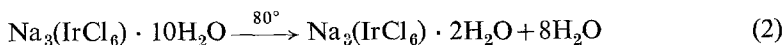


Par analogie, on trouve dans notre cas, que le monochlorure d'iridium supposé ne peut se former que dans un domaine assez limité de température, nettement supérieur à celui où se produit la décomposition du complexe.

Il semble plus facile d'imaginer qu'au fur et à mesure que le complexe se décompose, l'iridium résultant s'oxyde et que la perte de poids due au troisième atome de chlore reste inaperçue.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué l'analyse radiocristallographique du résidu provenant de l'analyse thermogravimétrique sous air et, comme on peut le voir sur le tableau I, nous avons trouvé des raies qui, comparées à celles données dans la littérature [17] nous ont confirmé la présence de l'oxyde d'iridium: IrO_2 .

Sur ces faits on peut donner les équations des réactions qui ont lieu pendant la dissociation thermique de l'hexachloroiridite de sodium décahydraté sous air :



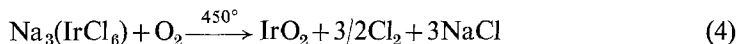
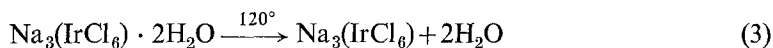


Tableau 1

L'analyse radiocristallographique du résidu calciné à 1000°C

Valeurs de d trouvées dans la littérature pour IrO_2	Valeurs de d trouvées pour le spectre du résidu
3.178 (100)	3.1861
2.582 (92)	2.5910
2.2488 (26)	2.2629
2.0119 (1)	—
1.6960 (56)	1.7054
1.5903 (12)	1.5931
1.5771 (6)	—
1.4227 (12)	—
1.4133 (13)	1.4172
1.3542 (14)	1.3530
1.2914 (8)	—
1.1604 (10)	1.1627
1.1247 (3)	—
1.1199 (6)	1.1212
1.0602 (3)	—
1.0563 (9)	—

Dans le cas de la dissociation thermique sous atmosphère contrôlée, sans oxygène, on retrouve les deux premières réactions (éq. 2 et 3) mais la troisième est différente. Elle peut être représentée par l'équation 1, donnée par Puche et qui est valable dans le cas de la dissociation sous atmosphère inerte, sans oxygène.

L'analyse radiocristallographique. Les cristaux d'hexachloroiridite de sodium décahydraté, de couleur brune, se présentent sous forme de rhomboédres.

Des mesures effectuées sur les clichés obtenus par la méthode du cristal tournant et par la méthode de Weissenberg nous avons pu déduire les dimensions de la maille.

L'hexachloroiridite de sodium décahydraté appartient à l'holoédrie du système rhomboédrique ou trigonal, avec:

$$a = 16.677 \text{ \AA} \text{ et } \alpha = 100^\circ 01'$$

L'examen des conditions d'extinction conduit au groupe d'espace $R\bar{3}m$.

La maille multiple hexagonale correspondante a les paramètres:

$$a_h = 25.56 \text{ \AA}; c_h = 23.306 \text{ \AA}; c/a = 0.9118$$

Les mesures de densité faites par pycnométrie dans le diméthylphthalate ($d = 1.1141$) ont donné la valeur $d_{22^\circ} = 2.29$ (calculé $d = 2.22$).

Compte tenu de la masse moléculaire (654.048) et du volume de la maille (4395.66 \AA^3), nous avons obtenu pour le nombre de groupements formulaires $Z = 9.27$ soit 9 groupements formulaires par maille élémentaire rhomboédrique.

Dans le tableau 2 sont données les valeurs des distances réticulaires d et des indices $h k l$ obtenus à partir des paramètres de la maille rhomboédrique pour les raies du spectre de poudre.

Tableau 2

Valeurs des distances interplanaires d et des indices $h k l$ pour le spectre de poudre de l'hexacloroiridite de sodium décahydraté

$d \text{ \AA}$	$h k l$	$d \text{ \AA}$	$h k l$
7.7419	2 0 0	3.1764	4 2 0
7.4408	1 1 1	3.1013	$5 \bar{2} 1$
6.4405	$2 \bar{1} 1$	3.0906	$5 \bar{2} 0$; $4 \bar{3} 2$
6.3387	2 1 0	3.0587	$3 \bar{3} 1$; $4 \bar{4} 0$
5.4344	2 1 1	2.9931	$5 \bar{2} 2$; $4 \bar{4} 1$
5.1979	$3 \bar{1} 0$ ($3 \bar{1} 1$)	2.9813	$5 \bar{1} 1$
5.1109	$2 \bar{2} \bar{1}$	2.9387	$5 \bar{2} 1$
4.6513	$3 \bar{2} 1$	2.8897	$5 \bar{1} 0$; $4 \bar{3} \bar{1}$; $4 \bar{3} \bar{2}$
4.4966	$3 \bar{2} 1$	2.8126	$(4 \bar{3} 0)$; $5 \bar{3} 1$; $5 \bar{3} 2$
4.3487	2 2 1	2.7806	$4 \bar{3} 3$
4.0096	$(3 \bar{2} \bar{1})$	2.7598	$3 \bar{3} 2$
3.9569	$4 \bar{1} 1$	2.7460	$5 \bar{2} \bar{1}$; $5 \bar{2} 2$
3.9230	$4 \bar{1} 0$; $3 \bar{2} 2$	2.7353	$5 \bar{1} 1$
3.9083	$3 \bar{2} 0$	2.6965	$4 \bar{2} 2$
3.7597	$4 \bar{2} 0$	2.6834	$5 \bar{4} 0$
3.7413	$4 \bar{2} 1$	2.6517	$6 \bar{1} 1$; $(5 \bar{3} 2)$
3.7237	$2 \bar{2} 2$	2.6444	$(4 \bar{3} 1)$
3.6349	$4 \bar{1} 1$	2.6091	$6 \bar{1} 0$
3.5504	$3 \bar{2} 1$; $4 \bar{1} 0$	2.5927	$6 \bar{2} 0$
3.4667	$(4 \bar{3} 0)$	2.5863	$6 \bar{2} 2$
3.4135	$3 \bar{3} \bar{1}$; $(4 \bar{3} 1)$	2.5392	$4 \bar{4} 1$
3.3431	$4 \bar{3} 1$	2.5269	$(5 \bar{2} 1)$; $(6 \bar{3} 1)$
3.2784	$4 \bar{1} 1$; $(3 \bar{3} 0)$	2.5043	$6 \bar{1} 1$; $5 \bar{3} \bar{2}$; $(4 \bar{4} \bar{3})$
3.2491	$4 \bar{2} 2$	2.4947	$5 \bar{3} \bar{1}$; $(4 \bar{4} \bar{3})$
3.2239	$4 \bar{3} 2$	2.4808	$3 \bar{3} 3$
3.1921	$5 \bar{1} 1$; $3 \bar{3} 3$		

L'examen des clichés du cristal tournant nous a montré une alternance des strates fortes et faibles qui indiquent la possibilité de l'existence d'une pseudo-maille.

A l'aide des clichés du cristal tournant et de Weissenberg on a pu déterminer les paramètres de cette pseudomaille qui est monoclinique: $a = 8.338 \text{ \AA}$; $b = 10.15 \text{ \AA}$; $c = 12.52 \text{ \AA}$ et $\beta = 107^{\circ}06'$. D'après les valeurs des paramètres et de la densité, cette pseudomaille contient 2 groupements formulaires.

Conclusions

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous avons précisé les conclusions suivantes:

1 — Le complexe hydraté obtenu par la voie indiquée par nous est l'hexachloroiridite de sodium décahydraté.

2 — La décomposition thermique de l'hexachloroiridite de sodium décahydraté a lieu en trois étapes, les deux premières correspondant à la déshydratation (huit et deux molécules d'eau) et la dernière à la destruction du complexe et l'obtention de l'oxyde d'iridium ou de l'iridium métallique, selon les conditions. Si la décomposition a lieu en présence d'oxygène le produit final est l'oxyde d'iridium (IrO_2); sous atmosphère inerte on obtient l'iridium métallique.

3 — La structure cristalline de l'hexachloroiridite de sodium décahydraté appartient à l'holoédrie du système rhomboédrique avec $a = 16.68 \text{ \AA}$, et $\alpha = 100^{\circ}03'$. Le groupe d'espace est $R\bar{3}m$, le nombre de molécules par maille est $Z = 9$.

4 — Les spectres du cristal tournant et de Weissenberg nous ont indiqué l'existence d'une pseudomaille avec une structure monoclinique.

Bibliographie

1. L. WÖHLER et P. BALZ, *Z. anorg. allg. Chemie*, 149 (1925) 353.
2. M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1956) 282.
3. E. LEIDIÉ, *Compt. Rend.*, 129 (1899) 1249.
4. M. VÉZES, *Procès-verbaux Soc. Sc. Phys. Nat. Bordeaux* p. 112 (1900—1901); *Compt. Rend.*, 146 (1908) 1392.
5. M. DELÉPINE, *Compt. Rend.*, 147 (1908) 118.
6. M. DELÉPINE, *Ann. Chim.*, (9) 7 (1917) 277.
7. C. CLAUS, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle — Festschrift Universität Kasan-Dorpat* (1854) 74.
8. E. OGAWA, *J. Chem. Soc. Japan*, 51 (1930) 3.
9. M. DELÉPINE et P. BOUSSI, *Bull. Soc. Chim. France*, (4) 23 (1918) 283.
10. E. OGAWA, *J. Chem. Soc. Japan*, 50 (1929) 124.
11. F. PUCHE, *Ann. Chem.*, (11) 9 (1938) 282.
12. M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, (4) 3 (1908) 906.
13. A. v. LASSAULX, *N. Jhb. Min.*, (1875) 128.
14. C. DE MARGNAC, *Mém. Soc. Phys.*, 14 (1858) 221.
15. F. KARMRODT et D. UHRLAUB, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 81 (1852) 120.
16. L. WÖHLER et S. STREICHER, *Ber.*, 46 (1913), 1577.
17. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*. Natl. Bur. of Standards, Washington, Vol. 8, p. 19.

RÉSUMÉ — L'analyse de l'hexachloroiridite de sodium obtenu par la voie indiquée par nous, par TG et par ATD, a montré que le complexe cristallise avec 10 molécules d'eau qui s'éliminent en deux étapes: respectivement 8 et 2 molécules d'eau. En présence d'oxygène le produit final est l'oxyde d'iridium et en son absence, sous atmosphère inerte, l'iridium métallique. $\text{Na}_3(\text{IrCl}_6) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système rhomboédrique avec $a = 16.677 \text{ \AA}$ et $\alpha = 100^\circ 01'$, groupe d'espace $R\bar{3}m$, $d = 2.29$ et $Z = 9$. A été décelée aussi une pseudo-maille monoclinique avec $a = 8.338 \text{ \AA}$, $b = 10.15 \text{ \AA}$, $c = 12.52 \text{ \AA}$ et $\beta = 107^\circ 06'$, avec $Z = 2$.

ZUSAMMENFASSUNG — Die thermische Analyse des nach der von uns angegebenen Methode erzeugten Natriumhexachloroiridits zeigt, daß der Komplex mit 10 Wassermolekülen kristallisiert, die in zwei Stufen 8 bzw. 2 abgegeben werden. In Sauerstoff besteht das Endprodukt aus Iridiumoxyd, in inerte Atmosphäre aus metallischem Iridium. $\text{Na}_3(\text{IrCl}_6) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im rhombischen System, $a = 16.677 \text{ \AA}$, $\alpha = 100^\circ 01'$, Raumgruppe $R\bar{3}m$, $d = 2.29$ und $Z = 9$. Ein monoklines Pseudogitter von $a = 8.338 \text{ \AA}$, $b = 10.15 \text{ \AA}$, $c = 12.52 \text{ \AA}$ und $\beta = 107^\circ 06'$, $Z = 2$ wurde ebenfalls beobachtet.

Резюме — Термический анализ гексахлориридита (III) натрия (полученного разработанным нами методом) показывает, что комплекс кристаллизуется с 10 молекулами воды, удаляющейся в две ступени (8 и 2 молекулы, воды соответственно). Конечным продуктом термораспада комплекса в кислороде является окись иридия (IV), а в инертной атмосфере образуется металлический иридий. $\text{Na}_3(\text{IrCl}_6) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в ромбической системе — $a = 16,677 \text{ \AA}$ и $\alpha = 100^\circ 01'$. Найдена моноклиная псевдорешетка — $a = 8,338 \text{ \AA}$, $b = 10,15 \text{ \AA}$, $c = 12,52 \text{ \AA}$ и $\beta = 107^\circ 06'$ и $Z = 2$.