

# Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XX. Mitteilung)

## Die Bestimmung des Iridiums und seine Trennung von Platin und anderen Metallen

Von

LUDWIG MOSER † und HEINZ HACKHOFER

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1931)

### A. Allgemeine Bemerkungen.

In dieser Mitteilung wird versucht, die quantitative Analyse der Platinmetalle, die großes theoretisches Interesse, aber auch praktische Bedeutung wegen der vielfachen metallurgischen Verwendung und des hohen Wertes dieser sechs Metalle der VIII. Gruppe des periodischen Systems besitzt, zu bearbeiten und die im hiesigen Institut im Laufe mehrerer Jahre gemachten Erfahrungen auch hier nutzbringend zu verwerten. Der Verfasser und seine Mitarbeiter glauben zusammenfassend sagen zu dürfen, daß diese Bestrebungen sowohl beim *Iridium* wie auch beim *Rhodium*, worüber in der folgenden Mitteilung berichtet werden soll, von Erfolg begleitet waren. Durch die gefundenen Trennungsmethoden werden Wege gewiesen, die über die Analyse hinaus für die *präparative* Chemie und möglicherweise auch für die *Technologie* dieser Metalle einige Bedeutung haben dürften, weil sie einfach auszuführen sind, einen hohen Grad von Genauigkeit besitzen und, worauf besonders gesehen wurde, auch unter *extremen* Gewichtsverhältnissen zu einwandfreien Ergebnissen führen.

Merkwürdigerweise liegen nicht viele neuere analytische Untersuchungen über diesen Gegenstand vor und von den zahlreichen älteren Angaben sind die meisten bei Anlegung eines strengeren Maßstabes, der bei der Verfeinerung der heutigen analytischen Methodik gefordert werden muß, so gut wie unbrauchbar. Wenn trotzdem Hinweise auf diese Vorschläge erfolgen, so

geschieht dies einerseits deshalb, weil das Schrifttum hierüber sehr zerstreut und zuweilen schwer zugänglich ist, andererseits das Verständnis für bestimmte Zusammenhänge dadurch gehoben und nicht zuletzt auch eine Warnung vor zwecklosen Wiederholungen solcher Verfahren ausgesprochen wird.

Die Elemente mit den Ordnungszahlen 44, 45, 46 und 76, 77, 78 werden unter dem Namen *Platinmetalle* zusammengefaßt; sie kommen in der Natur gemeinsam vor und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind sehr ähnlich, so daß ihre Trennung Schwierigkeiten verursacht, die noch dadurch erhöht werden, daß ihr Verhalten gegen manche Reagentien zufolge induzierter Reaktionen sehr verändert werden kann.

In den Erzen ist *Iridium* teilweise mit Platin legiert, teilweise mit Osmium zu Osmium-Iridium vereinigt; letzteres kommt auch neben Platinerz als selbständiges Mineral vor und hinterbleibt beim Lösen des Platinerzes in Königswasser größtenteils ungelöst. Nach dem Glühen ist Iridium selbst in Königswasser unlöslich, im Chlorstrom bildet sich je nach der Temperatur und dem Verteilungsgrad des Metalls braunes  $\text{IrCl}_4$ , dann dunkelolivgrünes  $\text{IrCl}_3$  und schließlich bei  $770^\circ$  braunes, gegen Säuren und Basen beständiges  $\text{IrCl}_2$ . Durch Schmelzen mit  $\text{KOH}$  und  $\text{NaNO}_3$  wird Iridium oxydiert und danach in Königswasser gelöst. Am vollständigsten gelingt der Aufschluß durch Erhitzen des mit  $\text{NaCl}$  gemengten fein verteilten Metalls im Chlorstrom bei  $400^\circ$ .

## B. Übersicht über das Schrifttum zur Trennung des Iridiums von Platin.

Überblickt man das Schrifttum, in dem diese Trennungen behandelt werden, so kann man sie in *vier Gruppen* einteilen.

1. Die erste Etappe beruht auf der Ausnützung der Unterschiede, die sich bei der Bildung von *Doppelsalzen* zeigen, wobei besonders auf Platin Rücksicht genommen wird.

2. Bei der zweiten Gruppe werden die Trennungen der Metalle durch verdünntes *Königswasser* versucht.

3. Zur dritten Gruppe gehören die Trennungen durch *Elektroanalyse*.

4. Die vierte Trennungsmöglichkeit beruht auf dem verschiedenartigen Verhalten gegen Reduktionsmittel.

*Zu 1:*

Hierher zählt ein schon von CLAUS<sup>1</sup> angegebenes Verfahren, das auf der Löslichkeit von Iridium(III)ammoniumchlorid  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$  in konzentrierter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung beruht, während Platin(IV)ammoniumchlorid  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  darin unlöslich sein soll. Da meist Ir(IV) vorliegt, so muß dieses reduziert werden, was am einfachsten mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder durch  $\text{NaNO}_2$  bei Zimertemperatur erfolgt, wobei beide Stoffe nicht in Überschuß angewendet werden sollen. Darauf fußen die Arbeiten von LEIDIÉ<sup>2</sup> sowie von LEIDIÉ und QUENNESSEN<sup>3</sup>. Das Platin enthält immer Iridium, es wird daher nach dem Glühen in Königswasser gelöst, vom zurückbleibenden Iridium filtriert und sein Gewicht vom Platingewicht abgezogen. Die folgenden zwei Vorschläge stammen von GIBBS<sup>4</sup>. Die Lösung beider Salze wird mit  $\text{NaNO}_2$  in natriumkarbonatalkalischer Lösung erwärmt, wobei sich ein gelbes, lösliches *Doppelnitrit* des dreiwertigen Iridiums bildet, in dem das Iridium durch  $\text{Na}_2\text{S}$  nicht fällbar ist. Fügt man daher kleine Mengen von  $\text{Na}_2\text{S}$  zu, so daß sich ein Teil von  $\text{PtS}_2$  löst, und säuert man nach dem Aufkochen mit  $\text{HCl}$  an, so fällt  $\text{PtS}_2$  neben etwas  $\text{PtS}$  aus; das ins Filtrat gehende Ir(III) wird als Iridiumsalmiak gefällt. Die andere Methode setzt das Vorhandensein von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{K}_3\text{IrCl}_6$  voraus, wobei die erforderliche Reduktion von Ir(IV) zu Ir(III) mit  $\text{NaNO}_2$ , das nicht im Überschuß angewendet werden darf, erfolgt. Aus einer heißen Lösung der beiden Salze fällt *Luteokobaltchlorid* nur das Iridium, während Platin ins Filtrat geht. Filtrat und Niederschlag werden gesondert mit Lauge zur Zerstörung der Luteokobaltverbindung gekocht, dann mit  $\text{HCl}$  eingedampft und das  $\text{CoCl}_2$  mit absolutem Alkohol ausgezogen; in einem Falle wird das Platin, im anderen das Iridium als Salmiak bestimmt. Einerseits ist hier die Fällung des Iridiums nicht ganz vollständig und andererseits ist es schwer, sämtliches  $\text{CoCl}_2$  mit Alkohol zu extrahieren. Schließlich sei noch auf ein von MYLIUS und MAZZUCHELLI<sup>5</sup> erdachtes Verfahren hingewiesen, wobei Iridium bei Gegenwart von  $\text{NaOH}$  mit  $\text{NaOCl}$  oxydiert wird, das aber die Verfasser selbst nur als ein Näherungsverfahren bezeichnen.

*Zu 2:*

Hierher zählt die *Verbleiung* nach SAINTE-CLAIRE DEVILLE und STAS<sup>6</sup>, wobei der Regulus zur Entfernung des Bleis mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  behandelt wird. Aus dem zurückbleibenden Gemisch von Pt und Ir wird das Platin mit verdünntem Königswasser herausgelöst. Da sich dabei aber immer etwas Iridium löst, so fallen die Ergebnisse, was neuerdings auch von GILCHRIST<sup>7</sup> bestätigt wurde, für Ir zu niedrig, für Pt zu hoch aus. Dasselbe gilt auch für den Vorgang, die erhaltenen Edelmetallsalmiake

<sup>1</sup> C. CLAUS, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, 1854, Neudruck.

<sup>2</sup> E. LEIDIÉ, Compt. rend. 131, 1900, S. 888; Bull. soc. chim. [3] 25, 1901, S. 9.

<sup>3</sup> E. LEIDIÉ und L. QUENNESSEN, Bull. soc. chim. [3] 25, 1901, S. 840.

<sup>4</sup> W. GIBBS, Am. Journ. Sci. [2] 34, 1862, S. 341; [2] 37, 1864, S. 57.

<sup>5</sup> F. MYLIUS und A. MAZZUCHELLI, Z. anorg. Chem. 39, 1914, S. 1.

<sup>6</sup> H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und J. S. STAS, Procès-verbaux des séances de 1877; C. O. BANNISTER und E. A. DU VERGIER, Analyst 39, 1914, S. 340.

<sup>7</sup> R. GILCHRIST, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1923, S. 2820.

zu verglühen und dann mit Königswasser zu behandeln<sup>8</sup>. QUENNESSEN<sup>9</sup> löst die Legierung in Königswasser, verdampft die überschüssige Säure bei 120°, nimmt den Rückstand in H<sub>2</sub>O auf und fällt beide Metalle mit Mg. Der Niederschlag wird im H<sub>2</sub>-Strom geglüht und das Magnesium mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> herausgelöst. Das vorhandene Platin wird in Königswasser gelöst. Hierzu bemerkt der Verfasser, daß das durch Mg abgeschiedene Iridium sogar nach schwachem Glühen (bis auf 800° erhitzt) in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etwas löslich ist und er schließt daraus, daß es wahrscheinlich als Oxyd vorhanden sei. Nach eigener Auffassung scheint es sich hier vielmehr um eine *induzierte Lösung* zu handeln, die bei den Edelmetallen nicht zu den Seltenheiten gehört. Ähnlich geht NORDENSKJÖLD<sup>10</sup> vor, der die gleiche Beobachtung über die Löslichkeit macht. Er glüht zuerst an der Luft, wodurch die Metalle, im Gegensatz zu QUENNESSEN, in Säuren unlöslich werden, dann im H<sub>2</sub>-Strom und läßt im CO<sub>2</sub>-Strom erkalten. Das Platin wird aus „dem nicht zu stark geglühten“ Niederschlag mit verdünntem Königswasser auf dem Wasserbad entfernt. Man sieht, daß alle diese Angaben unsicher sind und daß man so höchstens zu *Näherungswerten* kommen kann. NORDENSKJÖLD sucht die teilweise Löslichkeit von Iridium bei Gegenwart von Magnesium dadurch zu umgehen, daß er das letztere Metall nur in sehr *geringem* Überschuß anwendet, der dann beim Glühen in MgO übergeht. Vor wenigen Jahren hat sich AOYAMA<sup>11</sup> mit der Trennung des Platins von Iridium befaßt und sie als eine der schwierigsten chemischen Aufgaben bezeichnet. Er kommt zum Schlusse, daß die bisher geübten Trennungsmethoden *ungenau* und teilweise ziemlich *umständlich* sind, eine Erfahrung, die wir nur bestätigen können. Er konnte auf Grund eingehender Versuche feststellen, daß die Löslichkeit beider Metalle in Königswasser sehr vom *Reduktionsmittel* abhängig sei, das zur Verwendung gekommen ist, eine Beobachtung, die für die bereits oben ausgesprochene Vermutung von induzierter Löslichkeit spricht. Er findet, daß molekulares *Kupfer* (hergestellt durch Reduktion einer eiskalten HCuCl<sub>2</sub>-Lösung mit Zink) hier am besten sei, indem durch dieses Kupfer bei einer Azidität von 0.6 *n* HCl alles Platin und nur 1—3% des Iridiums reduziert werden; dieses so erhaltene Iridium ist nach dem Glühen im H<sub>2</sub>-Strom gegen Königswasser relativ *beständig*. Das Kupfer wird nach dem Glühen im H<sub>2</sub>-Strom durch 6 *n* HNO<sub>3</sub> herausgelöst und dann das Platin durch Königswasser bestimmter Konzentration entfernt. Nach Filtration vom Iridium wird der Vorgang *wiederholt*. Die jetzt zurückbleibenden sehr geringen Iridiummengen werden abfiltriert und die vereinigten Pt-Lösungen bei geringer Azidität mit Mg gefällt; das erhaltene Platin ist nun *frei* von Iridium.

<sup>8</sup> H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, Ann. chim. phys. [3] 56, 1859, S. 439; M. WUNDER und V. THÜRINGER, Z. anal. Chem. 52, 1913, S. 740.

<sup>9</sup> L. QUENNESSEN, Chem. News 92, 1905, S. 29.

<sup>10</sup> J. NORDENSKJÖLD, Svensk Kemisk Tidskrift, 1905, S. 54; Österr. Z. f. Berg- und Hüttenw. 53, 1905, S. 473.

<sup>11</sup> S. AOYAMA, Z. anorg. Chem. 133, 1924, S. 230. Die Verfahren von O. SWJAGINZEW und B. KARPOW, Annales de l'Institut de platine 5, 1927, S. 189; 6, 1928, S. 98, sind zeitsparend, aber unexakt.

Zweifellos ist dieses Verfahren *viel genauer* als die oben erwähnten, wemgleich seine Durchführung keineswegs einfach ist.

**Zu 3:**

Die Methode der Trennung von Platin und Iridium durch *Elektroanalyse* ist dann genau, wenn man  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  mit  $ND_{100} = \text{max. } 0.05$  Amp. und 1.2—1.7 Volt elektrolysiert. Das abgeschiedene Platin ist dann *frei* von Iridium<sup>12</sup>. Etwas anders geht SMITH<sup>13</sup> vor.

**Zu 4:**

WADA und NAKAZONO<sup>14</sup> reduzieren mit Titan(III)sulfat, wobei Platin gefällt wird, während Iridium in Lösung bleibt; neben der unvermeidlichen induzierten Fällung des Iridiums ist auch seine Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  zur Trennung von Titan nicht quantitativ, worüber bei der Trennung von Eisen berichtet wird. Auch Quecksilber ist nicht einwandfrei.

Wie aus dieser kurzen Besprechung des Schrifttums ersichtlich ist, kann außer der *elektrolytischen* Trennung nur jene von AOYAMA als einigermaßen befriedigend bezeichnet werden; eine weitere Verbesserung dieser Methode anzustreben, schien uns deshalb nicht wünschenswert, weil hier ein Fremdmetall zugesetzt werden muß, dessen Entfernung immer mit Schwierigkeiten verbunden sein wird. Es wurde deshalb nach einem *neuen Weg* gesucht und dieser, wie wir glauben, durch passende *Anwendung der Hydrolyse* auch gefunden.

Vorher wurde noch eine größere Anzahl von Versuchen ausgeführt, die das Verhalten von Platin- und Iridiumlösungen gegen verschiedene Stoffe zum Gegenstand hatten; ohne auf die hier gemachten Beobachtungen einzugehen, sei nur hervorgehoben, daß dabei *induzierte Fällungen* an der Tagesordnung waren, denn es zeigte sich sehr oft, daß ein Reagens, das nur Platin fällte, auch Iridium niederschlug, wenn die *beiden* Metalle in Lösung waren, woraus wieder auf die große *Ähnlichkeit* der beiden Edelmetalle geschlossen werden kann.

### C. Experimentelles.

Die guten Erfahrungen, die der eine von uns mit der zeitlichen Hydrolyse unter Verwendung bestimmter Halogenid-Halogenat-Lösungen in anderen Fällen gemacht hatte<sup>15</sup>, wobei ein de-

<sup>12</sup> A. CLASSEN, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 2477; A. CLASSEN und H. DANNEEL, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 1927, S. 345.

<sup>13</sup> E. F. SMITH, Am. Chem. J. 14, 1892, S. 435.

<sup>14</sup> J. WADA und T. NAKAZONO, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 1, 1925, S. 139; B. KARPOV, Annales de l'institut de platine 4, 1926, S. 360.

<sup>15</sup> L. MOSER und E. IRÁNYI, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 673; L. MOSER, K. NEUMAYER und K. WINTER, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 85, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 1.

finiertes, noch im sauren Gebiete liegendes  $p_{\text{H}}$  erhalten wird und so dichte, wenig Fremdionen adsorbierende Niederschläge entstehen, ermutigten uns, diese Art der Hydrolyse auch für die Trennung Iridium-Platin zu versuchen. Von den drei möglichen Systemen mit *mittlerer* Neutralisationswirkung kommen besonders  $\text{HCl-HBrO}_3$  und  $\text{HBr-HBrO}_3$  auch hier in Betracht. Die Verwendung der genannten Systeme hat aber *noch* einen Vorteil für die Möglichkeit der Trennung von Platin und Iridium, u. zw. liegt dieser in ihrer gleichzeitig *oxydierenden* Wirkung, die durch die Abspaltung von Brom bedingt ist.  $\text{Ir(IV)}$ ion geht nämlich schon beim längeren Kochen mit verdünnter  $\text{NaOH}$  in  $\text{Ir(III)}$ ion über; desgleichen tritt dieser Vorgang, wenn auch im verminderten Maße, bei  $\text{Pt(IV)}$  ein, aus dem sich mit geringer Geschwindigkeit  $\text{Pt(II)}$  bildet. Nun geht aber aus einer Arbeit von WICHERS<sup>15</sup> hervor, daß wohl  $\text{Pt(IV)}$ ion gegen die üblichen Hydrolysenmittel beständig ist, nicht aber  $\text{Pt(II)}$ ion.

Man kann, wie wir uns überzeugten, schwach saure Lösungen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  viele Stunden mit Bromid-Bromat kochen, ohne daß sie irgendeine Veränderung zeigen; dagegen färben sich ebenso behandelte  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ -Lösungen rasch dunkler und es kommt zur Abscheidung eines grünschwarzen Niederschlages, der sich rasch absetzt und das gesamte Iridium enthält. Die Reaktion ist so *empfindlich*, daß man in  $100 \text{ cm}^3$  Lösung noch  $1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  Ir nach halbstündigem Kochen mit Bromid-Bromat als *feine dunkle Haut* auf der Flüssigkeitsoberfläche erkennen kann.

Nachdem wir uns so durch *qualitative* Versuche überzeugt hatten, daß eine *Trennung* des Iridiums von Platin durch *Hydrolyse von Ir(IV)ion mit Bromid-Bromat* Aussicht auf Erfolg bot, wurde zuerst versucht, Klarheit über den dabei entstehenden grünschwarzen Niederschlag zu erhalten.

### 1. Zusammensetzung des durch Bromid-Bromat erhaltenen Niederschlages.

Es war anzunehmen, daß bei der Hydrolyse von  $\text{Ir(IV)}$ ion durch Bromid-Bromat ein *höheres Oxyd* (Oxydhydrat) des Iridiums entstehe, und es konnten von den durch eine Untersuchung von WÖHLER und WITZMANN<sup>17</sup> bekannten Oxyden  $\text{IrO}$ ,  $\text{Ir}_2\text{O}$ ,  $\text{IrO}_2$  und  $\text{IrO}_3$  nur die zwei letztgenannten in Betracht kommen, da ja von der  $\text{Ir(IV)}$ -Stufe ausgegangen, diese *hydrolysiert* und gleich-

<sup>15</sup> E. WICHERS, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 1924, S. 1818.

<sup>17</sup> L. WÖHLER und W. WITZMANN, Z. anorg. Chem. 57, 1908, S. 321.

zeitig oxydiert wurde. Da nach den genannten Verfassern  $\text{IrO}_3$  für sich nicht beständig ist und selbst in schwach alkalischer Lösung zerfällt, so war es wahrscheinlich, daß mit der Bildung von  $\text{IrO}_2$  oder mit einem seiner Hydrate gerechnet werden mußte. Daß die Farbe des Niederschlages nicht blau, sondern grünschwartz war, verschlug nichts, da man schon seit CLAUS<sup>18</sup> weiß, daß bei der Darstellung von Ir(IV)oxyd in wässriger Lösung *Farbänderungen* von schwarz bis lichtblau auftreten können, eine Erfahrung, die auch von WÖHLER und WITZMANN im Wesen bestätigt wurde.

Zur Bestimmung der *Zusammensetzung* des Niederschlages wurde eine größere Menge in der oben besprochenen Weise hergestellt, mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, dann in einer Kohlendioxidatmosphäre nach und nach bis auf  $400^\circ$  erhitzt, wodurch der Niederschlag säureunlöslich wird. Nach dem Waschen mit heißer verdünnter  $\text{HNO}_3$ , Nachwaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und nach dem Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum wurde das Oxyd in einem indifferenten Gasstrom auf  $740$  bis  $760^\circ$  erhitzt und gewogen (Gewichtskonstanz!), so daß man annehmen durfte, daß es nunmehr vollständig *wasserfrei* vorlag.

Zur Bestimmung des *Sauerstoffes* wurde es in trockenem  $\text{H}_2$ -Strom geglüht, in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre erkalten gelassen und der *Gewichtsverlust* bestimmt.

Gef.: 14.32, 14.14, 13.99% O.

Ber. für  $\text{IrO}_2$ : 14.22% O.

Es bildet sich also durch Einwirkung von Bromid-Bromat auf eine Ir(IV)-Lösung ein *Hydrat von Iridium(IV)oxyd*. Der Wassergehalt wurde, als für die analytische Verwertung nicht notwendig, *nicht* bestimmt; übrigens handelt es sich hier meist um Adsorptionsverbindungen, mit je nach den Versuchsbedingungen und der Zeit (Alterungserscheinungen des Kolloids) *wechselndem* Wassergehalt. Daraus erklären sich auch die von verschiedenen Forschern gemachten nicht übereinstimmenden Angaben über seine Löslichkeit in verschiedenen Säuren, worauf bereits WÖHLER<sup>19</sup> hingewiesen hat, über die zusammenfassend in einer Tabelle berichtet wird<sup>20</sup>.

Das von uns erhaltene  $\text{IrO}_2 \cdot x\text{aq}$  ist ebenfalls in der Wärme in  $2n$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $2n$   $\text{HNO}_3$  leicht löslich, aber auch das bei  $100^\circ$  getrocknete Dioxyd löst sich noch beträchtlich in den erwähnten Säuren, woraus zu folgern ist, daß man das durch Bromid-Bromat erhaltene  $\text{IrO}_2 \cdot x\text{aq}$  *nicht* mit Mineralsäuren auswaschen darf.

<sup>18</sup> C. CLAUS, J. prakt. Chem. 32, 1844, S. 488.

<sup>19</sup> L. WÖHLER, Z. anorg. Chem. 40, 1904, S. 438, 459; 46, 1905, S. 333, 342.

<sup>20</sup> L. WÖHLER und W. WITZMANN, a. o. O.

## 2. Löslichkeitsbestimmungen.

Diese wurden in Anlehnung an die in Betracht kommenden analytischen Verhältnisse derart ausgeführt, daß man die Löslichkeit bei 20° von durch Bromid-Bromat frisch gefälltem  $\text{IrO}_2 \cdot x\text{aq}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und in 0.002 *n* HCl bestimmte, wobei die gewählte Salzsäurekonzentration der *Endazidität* des Systems Bromid-Bromat entspricht.

Die Löslichkeitsversuche wurden im Thermostaten bei 20° in der bekannten Weise ausgeführt, wobei jedoch das Lösungsgleichgewicht nur durch mehrstündiges Schütteln des Bodenkörpers mit dem Lösungsmittel herbeigeführt worden war, und vom Erhitzen und Abkühlenlassen deshalb abgesehen wurde, um keine dadurch bedingten Änderungen der festen Phase zu bewirken.

Gewisse Schwierigkeiten ergaben sich insofern bei den Löslichkeitsversuchen mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$ , als hiedurch das Kolloid höher dispers wurde und nur durch *mehrmalige* Filtration durch ein *dichtes* Filter unter Verwendung von *Filterschleim* von der Lösung zu trennen war. Die erhaltenen Lösungen wurden in einer gewogenen Platinschale eingedampft und deren Gewichtszunahme bestimmt.

Die gefundenen Werte für die *Löslichkeit* von  $\text{IrO}_2 \cdot x\text{aq}$  bei 20° sind:

Lösungsmittel	$\text{IrO}_2$	
	mg/Liter	Mole/Liter
$\text{H}_2\text{O}$	2.0	$0.1 \cdot 10^{-4}$
0.002 <i>n</i> HCl	0.5	$0.2 \cdot 10^{-5}$

Man sieht, daß die Löslichkeit in sehr verdünnter HCl fast um eine *Zehnerpotenz kleiner* ist als jene in reinem  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 3. Herstellung der Lösungen.

a)  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ .

Es wurde von käuflichem reinstem Iridium (bezogen von der Firma *Lion & Allmann*, Paris) ausgegangen, dieses nach den Angaben von WÖHLER nach dem Zumischen der gleichen Gewichtsmenge NaCl im Chlorstrom bei 400° aufgeschlossen, das so erhaltene  $\text{IrCl}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, filtriert und  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  durch konzentrierte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gefällt. Der Iridiumsalmiak wurde *mehrmals* aus heißem  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert und daraus durch Verglühen Iridiummetall gewonnen. Nach nochmaligem Aufschluß im Chlorstrom, Lösen des  $\text{IrCl}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und abermaliger Filtration durften wir die mit wenig HCl angesäuerte Lösung von  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  als *rein* ansehen.

Zur *Titerstellung* wurde eine gemessene Menge dieser Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel eingedampft, der Rückstand getrocknet, dann geglüht und das erhaltene Iridium im  $H_2$ -Strom geglüht und im  $CO_2$ -Strom erkalten gelassen. Um etwa vorhandenes *Alkaliion* zu entfernen, wird das Metall mehrmals mit heißem, etwas  $HNO_3$  enthaltenden  $H_2O$  gewaschen, der Niederschlag auf ein kleines Filter gebracht und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird samt dem Filter nochmals im  $H_2$ -Strom geglüht und gewogen. Da das Alkaliion nach unseren Erfahrungen, wohl zufolge Adsorption, sowohl durch Iridium, wie auch durch Platin und ganz besonders durch Palladium hartnäckig zurückgehalten wird, ist es bei genauen Arbeiten empfehlenswert, das Metall abermals wie oben zu waschen und im  $H_2$ -Strom zu glühen.

#### b) $H_2PtCl_6$ .

Die Titerstellung dieser mit etwas  $HCl$  angesäuerten Lösung geschah nach RUPP<sup>21</sup> durch Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat. Hiezu wurde die  $H_2PtCl_6$ -Lösung mit 0.5 g Ammoniumazetat (nicht Natriumazetat wegen der Adsorption von fixem Alkali) und mit  $N_2H_4 \cdot 2 HCl$  auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit vollkommen klar geworden war. Nach Filtration durch ein dichtes Filter, Waschen mit heißem  $H_2O$  bis zum Aufhören der Chlorreaktion, Glühen im  $H_2$ -Strom und Erkaltenlassen im  $CO_2$ -Strom wird gewogen. Nach dem Wägen wird *nochmals* auf *Alkaliion* geprüft und nötigenfalls das Auswaschen und Glühen wiederholt.

### 4. Trennungen.

#### Iridium von Platin.

Die schwach saure Lösung (sollte sie sehr sauer sein, so neutralisiert man die Hauptmenge der Säure mit  $Na_2CO_3$ ) von  $H_2PtCl_6$  und  $Na_2IrCl_6$  (bis zu 0.3 g Pt und 0.1 g Ir), die ein Volumen von 200—400  $cm^3$  einnimmt, wird mit 1.5—2 g  $NaBrO_3$  versetzt<sup>22</sup> und auf 60° erwärmt. Nach dem Lösen des Bromats fügt man einen geringen Überschuß von  $NaBr$ -Lösung (1 : 10) mit der Pipette zu und erhitzt zum Sieden. Die Flüssigkeit färbt

<sup>21</sup> E. RUPP, Arch. Pharmaz. 242, 1904, S. 143.

<sup>22</sup> Vorteilhaft ist es, eine dieser Menge entsprechende, sorgfältig filtrierte Lösung zu nehmen.

sich dunkel und es scheidet sich grünschwarzes  $\text{IrO}_2 \cdot x\text{aq}$  ab; man bedeckt das Becherglas mit einem durchlochtem Uhrglas und erhält so lange im mäßigen Sieden, bis der Geruch nach Brom vollständig verschwunden ist, was meist drei Viertelstunden dauert. Die Fällung ist *beendet*, wenn nach neuerlichem Zusatz von etwas Bromat-Bromid *kein* Geruch nach Brom und *keine* Trübung der Flüssigkeit mehr auftritt. Der Niederschlag wird auf dem Wasserbade absitzen gelassen, dann durch ein dichtes Papierfilter filtriert und heiß mit ammoniumnitrathaltigem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr sorgfältig gewaschen. Sollten Reste von  $\text{IrO}_2$  an der Wand des Fällungsgefäßes festhaften, so wischt man diese Stellen mit einem Stückchen aschefreien Filter mit Hilfe eines Glasstabes ab und bringt diese Papierteile zum Niederschlag. Um zu erkennen, ob sich im *Filtrat* noch etwas Iridium abscheidet, wird dieses samt dem Waschwasser eingeeengt, wobei sich dann noch etwa vorhandenes  $\text{IrO}_2 \cdot x\text{aq}$  auf der Flüssigkeitsoberfläche als feine Haut zeigt. Diese Haut wird durch ein kleines Filter filtriert und wie oben gewaschen. Beide Filter und die Niederschläge werden nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  in einen größeren Porzellantiegel gebracht, dieser mit einer durchlochtem Glimmerplatte bedeckt und nach Einleiten von reinem Wasserstoff etwa eine halbe Stunde unter Durchleiten dieses Gases in einem Luftbade auf  $160\text{--}180^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen im  $\text{H}_2$ -Strom werden dann beide Filter im offenen Tiegel in der üblichen Weise verascht. Dieser eigenartige Vorgang ist deshalb notwendig, weil das  $\text{IrO}_2$  bei direkter Veraschung des Filters durch die Filterkohle unter knisternem Geräusch und unter Aufleuchten (Chemilumineszenz) *explosionsartig* reduziert wird, wobei ein teilweises Verspritzen von Niederschlagsteilchen unvermeidlich ist. Nachher wird der Niederschlag ungefähr eine Viertelstunde im Wasserstoffstrom geglüht und im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten gelassen.

Der geglühte Niederschlag wird nun zwecks Entfernung von adsorbiertem Natriumion mehrmals mit heißem, etwas  $\text{HNO}_3$  enthaltenden  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt, auf ein kleines Filter gebracht und hier weiter gewaschen; dann wird wieder bei  $110^\circ$  vorgetrocknet, weiter so wie oben verfahren und das erhaltene *Iridium* gewogen.

Zur Bestimmung des *Platins* im Filtrat wird dieses zur Zerstörung des Bromates mit  $\text{HNO}_3$  bis zum Aufhören der Brombildung gekocht, mit Ammoniumazetat versetzt und mit Hydrazinchlorhydrat wie oben (unter 3) reduziert und gewogen. Auch hier muß nach dem Wägen auf *Alkaliion* geprüft werden.

Die nachstehenden Analysenergebnisse zeigen, daß man so ohne Ausführung einer doppelten Fällung auch unter *extremen* Gewichtsverhältnissen der beiden Metalle zu *richtigen* Werten kommt.

	Pt	Ir		Pt	Ir	Pt:Ir
Angewendet:	0·0617	0·0654	Gefunden:	0·0618	0·0652	≐ 1:1
	0·0617	0·0327		0·0619	0·0327	2:1
	0·0617	0·0033		0·0616	0·0030	20:1
	0·3085	0·0033		0·3088	0·0031	100:1
	0·0031	0·0654		0·0035	0·0655	1:20

### Iridium von Gold.

Die wichtigsten bisher bekannten Methoden fußen einerseits auf der Reduktion von Gold mit schwefliger Säure<sup>23</sup>, Oxalsäure<sup>24</sup>, Eisen(II)sulfat<sup>25</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>26</sup> in alkalischer Lösung und Hydroxylamin<sup>27</sup>, wobei Ir(IV) oder Ir(III) in Lösung bleiben; andererseits kann AuCl<sub>3</sub> extrahiert<sup>28</sup> oder Gold durch Königswasser gelöst werden<sup>29</sup>.

Iridium läßt sich von Gold in der *gleichen* Weise wie von Platin trennen und es gilt die *gleiche Arbeitsvorschrift*.

Zu bemerken wäre nur, daß sich KAuC1<sub>4</sub> schwerer auswaschen läßt, und daß besonders das Papier zufolge Adsorption dieses Salz zurückhält, wobei es nach dem Trocknen den bekannten roten Farbton annimmt. Man fällt deshalb hier vorteilhaft in *größerer Verdünnung* (bis zu 600 cm<sup>3</sup>), dekantiert den Niederschlag von IrO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O mehrmals mit heißem H<sub>2</sub>O und füllt das Filter beim darauffolgenden Waschen möglichst hoch hinauf mit der Waschflüssigkeit an. Dabei ist nicht zu fürchten, daß der *schwere* Iridiumniederschlag über den Filterrand kriecht; sollte dies dennoch geschehen, so wischt man den Trichter mit einem Stückchen aschenfreien Filter ab.

Auch hier genügt unter allen Bedingungen *einfache Fällung*, wie die nachstehenden Analysenwerte zeigen.

Das im Filtrate befindliche *Gold* wird mit einem Reduktionsmittel, nach Zerstörung des überschüssigen Bromates mit HNO<sub>3</sub> durch Kochen, bestimmt. Wir wendeten meist *Hydrazin* an;

<sup>23</sup> L. HOFFMANN und G. KRÜSS, Liebigs Ann. 238, 1887, S. 66.

<sup>24</sup> Dieselben, a. a. O.

<sup>25</sup> H. ROSE und R. FINKENER, Handbuch der analyt. Chemie 2, 1871, S. 258.

<sup>26</sup> L. VANINO und L. SEEMANN, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 1968.

<sup>27</sup> P. JANNASCH und O. VON MAYER, Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 2130.

<sup>28</sup> F. MYLIUS, Z. anorg. Chem. 70, 1911, S. 203.

<sup>29</sup> A. CARNOT, Traité d'Analyse des Substances minérales 4, 1922, S. 979.

das Auswaschen des Goldes von Alkaliionen geht hier viel schneller vor sich als bei Platin.

	Ir	Au		Ir	Au	Ir : Au
Angewendet:	0·0327	0·0458	Gefunden:	0·0329	0·0460	≐ 1:1
	0·0327	0·0916		0·0324	0·0917	1:3
	0·0033	0·0916		0·0031	0·0917	1:30
	0·0654	0·0458		0·0652	0·0459	2:1
	0·0654	0·0046		0·0656	0·0045	15:1

### Iridium von Palladium.

Nach älteren Methoden wird Palladium durch Lösen in Königswasser oder  $\text{HNO}_3$ <sup>30</sup> sowie durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat<sup>31</sup> von Iridium getrennt. Eine weitere Methode fußt auf der Löslichkeit von Palladium(II)chlorid in Ammonchloridlösung<sup>32</sup>. Nach GIBBS kann man entweder Natriumnitrit und Natriumsulfid<sup>33</sup> oder Luteokobaltchlorid<sup>34</sup> zur Fällung des Palladiums anwenden. Ferner werden dazu Quecksilber(II)-cyanid<sup>35</sup>, Azetylen<sup>36</sup>, Dimethylglyoxim<sup>37</sup> und Ammonchlorid<sup>38</sup> empfohlen. Auch durch Elektroanalyse hat SMITH<sup>39</sup> eine Trennung versucht, und neuerdings geben WADA und NAKAZONO<sup>40</sup> einen ziemlich umständlichen Weg an, worüber im Original nachzusehen ist.

Hier zeigte es sich, daß eine Übertragung der besprochenen Trennung für Iridium-Palladium nicht ohne weiteres möglich ist, da letzteres, wohl zufolge einer induzierten Reaktion, im Ausmaße von 10—15% mitfällt. Die in solchen Fällen übliche *doppelte* Fällung, die den Zweck hat, eine Verringerung des Akzeptors zu bewirken, ist hier deshalb *nicht* anwendbar, weil sich  $\text{IrO}_2$  in Säuren nur unter Zusatz eines Reduktionsmittels löst, dessen Überschuß oder Oxydationsprodukte bei der zweiten Fällung stören würden.

In dem Bestreben, eine *höhere* Endazidität zu erreichen und so vielleicht das Mitfallen von Palladium zu verhindern, ver-

<sup>30</sup> H. ROSE und R. FINKENER, Handbuch der analyt. Chemie 2, 1871, S. 214.

<sup>31</sup> Dieselben, a. a. O.

<sup>32</sup> Dieselben, a. a. O.

<sup>33</sup> W. GIBBS, Am. Journ. Sci. [2] 34, 1862, S. 341.

<sup>34</sup> W. GIBBS, Am. Journ. Sci. [2] 37, 1864, S. 57.

<sup>35</sup> C. CLAUS, a. a. O.

<sup>36</sup> O. MAKOWKA, Z. anal. Chem. 46, 1907, S. 147.

<sup>37</sup> M. WUNDER und V. THÜRINGER, Z. anal. Chem. 52, 1913, S. 660.

<sup>38</sup> R. E. HICKMAN und E. WICHERS in W. W. SCOTT, Standard Methods of Chemical Analysis I, 1927, S. 383.

<sup>39</sup> E. F. SMITH, a. a. O.

<sup>40</sup> J. WADA und T. NAKAZONO, a. a. O.

suchten wir, das System Chlorid-Bromat anzuwenden, das zu einer Endaz. = 0.048 *n* führt. Dabei fielen jedoch die erhaltenen Iridiumniederschläge außerordentlich feinkörnig aus, so daß das Filtrieren gewisse Schwierigkeiten machte, und andererseits fiel doch immer noch Palladiumion mit.

Deshalb blieben wir bei dem bereits bewährten Gemisch *Bromat-Bromid* und gingen im Wesen so vor, daß wir das Palladium aus dem Niederschlage durch *Königswasser* herauslösten.

#### *Arbeitsvorschrift.*

Das mit Bromat-Bromid unter denselben Bedingungen wie früher gefällte  $\text{IrO}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ , das stets palladiumhaltig ausfällt, wird nach Filtration mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, das Filtrat samt dem Waschwasser eingeengt und die noch etwa ausfallenden sehr geringen Mengen von Ir(IV)oxyd durch ein kleines Filter filtriert und gewaschen. Nach dem Vortrocknen beider Filter bei  $100^\circ$  werden die Niederschläge bei  $170^\circ$  bis  $180^\circ$  im  $\text{H}_2$ -Strom reduziert, was ungefähr 20 Minuten dauert. Hierauf verascht man in einem Tiegel und glüht nun kurz im  $\text{H}_2$ -Strom, um sicher zu sein, daß kein Ir(IV)oxyd mehr vorliegt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zur Hälfte mit Königswasser (1 : 1) gefüllt, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Inhalt in ein Becherglas gegossen. Man wiederholt den Vorgang drei- bis viermal, wodurch alles Palladium in Lösung geht, filtriert vom Iridiummetall und wäscht dieses heiß mit sehr verdünnter  $\text{HNO}_3$  alkalifrei aus. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag nochmals im  $\text{H}_2$ -Strom erhitzt, geglüht und nachher gewogen.

Zur Bestimmung des *Palladiums* werden beide Lösungen vereinigt und zur Zerstörung des Bromates gekocht, die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Säure zur Trockene eingedampft, der Rückstand in heißem  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz einiger Tropfen  $\text{HCl}$  aufgenommen, Ammoniumazetat zugefügt und das Palladium mit *Hydrazinchlorhydrat* gefällt. Man kocht kurz auf, läßt auf dem Wasserbade absitzen, filtriert, wäscht mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, trocknet, verascht im  $\text{H}_2$ -Strom und läßt im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten, worauf gewogen wird.

Nach dem Wägen ist unbedingt *nochmals* mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  zu waschen und wieder auf Chlorion zu prüfen. Nach unseren Erfahrungen ist die Adsorption von Alkalichloriden gerade bei Palladium *besonders* groß, und diese sind erst *nach* dem Glühen durch erneutes Waschen vollständig zu entfernen.

	Ir	Pd		Ir	Pd	Ir : Pd
Angewendet:	0·0327	0·0361	Gefunden:	0·0325	0·0361	≐ 1 : 1
	0·0327	0·0722		0·0329	0·0724	1 : 2
	0·0032	0·0722		0·0035	0·0725	1 : 24
	0·0981	0·0361		0·0983	0·0358	3 : 1
	0·0327	0·0036		0·0324	0·0039	10 : 1

### Iridium von Kupfer.

Die Angaben des Schrifttums decken sich nahezu vollständig mit denen zur Trennung des *Rhodiums* von *Kupfer*; sie sind in der folgenden Abhandlung von L. MOSER und H. GRABER (*Die Bestimmung des Rhodiums und seine Trennung von Platin und anderen Metallen*) enthalten.

Da man schon früher Wismut von Kupfer mit Bromid-Bromat erfolgreich getrennt hatte<sup>41</sup>, so war zu erwarten, daß dieser Weg auch hier gangbar sei. Es zeigte sich jedoch trotz vielfach abgeänderter Versuchsbedingungen, daß fast das *gesamte Kupfer* mit dem Ir(IV)oxyd ausfiel, wieder ein Beweis für die den Edelmetallen anhaftende Eigenschaft der induzierten Fällung. Es blieb deshalb nichts anderes übrig, als das Kupfer mit verdünnter Säure herauszulösen, was, in besonderer Weise durchgeführt, leicht gelang.

#### Arbeitsvorschrift.

Die Lösung beider Salze (Kupfer kann als beliebiges lösliches Salz vorliegen), wird wie oben mit Bromat-Bromid behandelt und der Niederschlag auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Klärung der Flüssigkeit absitzen gelassen. Man filtriert, wäscht mit heißem H<sub>2</sub>O, dampft das Filtrat auf ein Drittel des Volumens ein und fügt abermals etwas Bromat-Bromid zu. Die noch etwa ausgefallene geringe Ir-Menge wird durch ein anderes Filter abfiltriert, zum ersten gleichfalls vorgetrockneten Filter in den Tiegel gebracht<sup>42</sup> und hierauf im Luftbade auf 170° im H<sub>2</sub>-Strom eine halbe Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten behandelt man durch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade mit verdünnter HNO<sub>3</sub> (100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O + 7 cm<sup>3</sup> konzentrierte HNO<sub>3</sub>), dekantiert und *wiederholt* den Vorgang mit derselben Menge frischer Säure. Dabei zerfällt das Papier vollständig; das Kupfer geht meist schon bei der *ersten* Behandlung mit HNO<sub>3</sub> in Lösung. Nach dem Verdünnen wird nun filtriert und heiß gewaschen. Der

<sup>41</sup> L. MOSER und W. MAXYMOWICZ, Z. anal. Chem. 67, 1925, S. 248.

<sup>42</sup> Es ist vorteilhaft, die Niederschläge in die noch feuchten Filter einzuwickeln, um so einen Schutz gegen Verspritzen zu schaffen.

getrocknete Rückstand wird nochmals im  $H_2$ -Strom auf  $170^\circ$  gebracht, dann erkalten gelassen und das Iridium zuerst im bedeckten, dann im offenen Tiegel geglüht. Durch die Vorbehandlung mit Wasserstoff wird die explosionsartig verlaufende Verbrennung des Filters gedämpft; damit Verluste sicher vermieden werden, läßt man den noch bedeckten Tiegel, der bereits auf Rotglut gebracht wurde, auf etwa  $50^\circ$  abkühlen, wobei langsames Verglimmen der Filterreste eintritt und erst dann erhitzt man offen nochmals auf Rotglut. Der Niederschlag wird heiß alkalifrei gewaschen, wieder geglüht und gewogen.

Das im Filtrate befindliche *Kupfer* wird nach Zerstörung des Bromates mit  $HNO_3$  und Abdampfen mit  $H_2SO_4$  *elektrolytisch* bestimmt.

	Ir	Cu		Ir	Cu	Ir:Cu
Angewendet:	0·0654	0·0502	Gefunden:	0·0656	0·0498	≐ 1:1
	0·0186	0·0502		0·0187	0·0499	1:3
	0·0065	0·0502		0·0067	0·0499	1:8
	0·0186	0·1003		0·0183	0·1000	1:5
	0·0654	0·0050		0·0651	0·0047	12:1

### Iridium von Eisen.

Bezüglich der älteren Literaturangaben sei auf die Trennung des *Rhodiums* von *Eisen* in der folgenden Abhandlung verwiesen. In neuerer Zeit hat KOUKLINE<sup>43</sup> eine Abänderung des Nitritverfahrens von LEIDIÉ<sup>44</sup> empfohlen. Anknüpfend an den Arbeitsgang von SAINTE-CLAIRE DEVILLE und STAS<sup>45</sup>, in dessen Verlauf Eisen, nach der Verbleiung, in einem Strom von HCl bei Gegenwart von  $H_2$  verflüchtigt wird, hat GILCHRIST<sup>46</sup> die Herstellung einer Iridium-Zink-Legierung vorgeschlagen, die mit HCl behandelt, mit Pyrosulfat geschmolzen und mit  $H_2SO_4$  digeriert wird; dabei bleibt immer etwas Eisen ungelöst. Die beste Methode, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind, stammt von SCHOELLER<sup>47</sup>; sie darf als *genau*, aber ziemlich *umständlich* bezeichnet werden. Die Fällung des Iridiums mit  $H_2S$  aus *saurer* Lösung, die von WICHERS<sup>48</sup> als wesentlichste Methode empfohlen wird, versagt bei geringen Mengen. Auf die Schwierigkeit dieser Abscheidung hat SCHOELLER<sup>49</sup> besonders hingewiesen. Nach SWJAGINZEW<sup>50</sup> erhält man Näherungswerte.

<sup>43</sup> R. KOUKLINE, Rev. metallurg. 9, 1912, S. 815.

<sup>44</sup> E. LEIDIÉ, a. a. O.

<sup>45</sup> H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und J. S. STAS, a. a. O.

<sup>46</sup> R. GILCHRIST, a. a. O.

<sup>47</sup> W. R. SCHOELLER, Analyst 51, 1926, S. 392.

<sup>48</sup> E. WICHERS in W. F. HILLEBRAND und G. E. F. LUNDELL, Applied Inorganic Analysis 1929, S. 275.

<sup>49</sup> W. R. SCHOELLER, Analyst 55, 1930, S. 355.

<sup>50</sup> O. SWJAGINZEW, Annales de l'institut de platine 5, 1927, S. 361.

Bei Eisen *versagt* die Trennung mit Bromid-Bromat, weil es nicht gelang, das mitgefällte basische Salz trotz verschiedener Vorbehandlung mit Säure herauszulösen; verdünnte Säuren liefern zu hohe, starke Säuren zu niedrige Werte für Iridium.

Ohne auf die zahlreichen Versuche einzugehen, die wir zur Lösung dieses Problems teils in Anlehnung an schon bekannte Methoden, teils auf neuen Wegen durchführten, sei gesagt, daß es uns schließlich doch gelang, einen passenden Weg für diese wichtige Trennung zu finden.

Das *Wesen der Methode* besteht darin, daß man  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  und  $\text{FeCl}_3$  durch Zusatz von Oxalsäure in lösliche Komplexe überführt, aus denen nach Übersättigung mit Ammoniak nur das Eisen durch  $\text{H}_2\text{S}$  als  $\text{FeS}$  gefällt wird, während Iridium in Lösung bleibt. Soweit wäre die Methode befriedigend und einfach durchführbar; verwickelt wird sie erst dadurch, daß die Bestimmung des Iridiums im Filtrate wegen der Gegenwart von Oxalsäure Schwierigkeiten bereitet. Will man das Iridium mit Bromid-Bromat bestimmen, so muß zuerst die Oxalsäure entfernt werden. Das wurde mit  $\text{HNO}_3$ , Bromwasser, Brom, starkem  $\text{H}_2\text{O}_2$  und anderen Oxydationsmitteln versucht, ohne daß wir damit einen vollen Erfolg erzielten; Permanganat aber wollten wir nicht verwenden, weil dann eine Trennung des Iridiums von Mangan notwendig geworden wäre.

Es gelang uns aber nach dem Eindampfen des Filtrates bis zur Trockene, das *Iridium* schließlich auch als Sulfid abzuscheiden. Wir sind überzeugt, daß dies nicht die beste Lösung ist, aber immerhin ist sie relativ einfach.

#### *Arbeitsvorschrift.*

Die schwach saure Lösung von  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  und  $\text{FeCl}_3$  wird mit Oxalsäure im Überschuß versetzt und so lange im schwachen Sieden erhalten, bis die braunrote Farbe von  $\text{IrCl}_6$ '' verschwunden ist und einer Gelbfärbung Platz gemacht hat, was ungefähr 30 Minuten dauert. Man leitet nun in die heiße Lösung  $\text{H}_2\text{S}$  ein und macht durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak alkalisch, so daß die Flüssigkeit deutlich nach Ammoniak riecht. Das gebildete  $\text{FeS}$  wird nach dem Absitzenlassen auf dem Wasserbade durch ein dichtes Filter filtriert und mit ammoniumsulfidhaltigem  $\text{H}_2\text{O}$ , dem etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  zugesetzt wurde, gewaschen. Der Niederschlag wird dann in verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst und die *Fäl-*

lung wiederholt. Schließlich wird das Eisen als FeS im kombinierten  $H_2$ - $H_2S$ -Strom geglüht<sup>51</sup> und als FeS gewogen.

Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, wobei bereits Trübung durch ausfallendes  $Ir_2S_3$  eintritt. Man übergießt nun mit  $(NH_4)_2S$ , dampft erneut ein und wiederholt diesen Vorgang. Zuletzt wird am Sandbad erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist und dann der Trockenrückstand in ammoniumnitrathaltigem  $H_2O$  aufgenommen, wobei  $Ir_2S_3$  ungelöst bleibt. Es wird filtriert; das Filtrat muß wasserklar sein und darf keine gelbliche Farbe haben, was auf gelöstes Iridium deuten würde. Das  $Ir_2S_3$  wird vortrocknet, langsam im bedeckten Tiegel auf schwache Rotglut gebracht, der Tiegel bis auf etwa  $100^\circ$  erkalten gelassen und dann erst der Deckel entfernt, wodurch das Filter nun ruhig verglimmt. Nach dem Glühen im  $H_2$ -Strom wird nochmals zwecks Entfernung von restlichem Alkaliion heiß gewaschen, wieder kurz im  $H_2$ -Strom geglüht und dann das Metall gewogen.

	Ir	$Fe_2O_3$		Ir	$Fe_2O_3$	Ir:Fe
Angewendet:	0·0093	0·0294	Gefunden:	0·0094	0·0295	$\doteq$ 1:2
	0·0186	0·0058		0·0183	0·0056	3:1
	0·0093	0·1176		0·0090	0·1172	1:10
	0·0372	0·0058		0·0368	0·0062	10:1
	0·0186	0·0294		0·0183	0·0297	1:1

<sup>51</sup> L. MOSER und A. SCHATNER, Chem. Ztg. 45, 1921, S. 758.