Über Iridiums sesquisulfat und seine Alaune.

Von

L. MARINO.¹

Die Verbindungen des Iridiums mit Schwefelsäure sind bisher nur sehr wenig studiert worden; infolge ihrer nicht leichten Darstellbarkeit und der ausgesprochenen Neigung des Iridiums zur Komplexbildung kennt man bis jetzt nur ein Doppelsulfat, welches man durch Zusammenschmelzen von Iridiumchlorid und Kaliumchlorid mit Kaliumbisulfat und Erhitzen bis zur Entbindung weißer Dämpfe erhält. Diesem schreibt LECOQ DE BOISBAUDRAN² die Zusammensetzung $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ zu. BERZELIUS gewann durch Oxydation des Sesquisulfids mit Salpetersäure eine braune Flüssigkeit aus der jedoch das Sulfat in reinem Zustande nicht isoliert werden konnte. Es schien mir deshalb nicht uninteressant, die Aufmerksamkeit auf diese Verbindungen zu lenken, weniger, um überhaupt deren Existenzfähigkeit zu erweisen, als vielmehr in der Absicht, einen Beitrag zur Aufklärung der beim Iridium noch ungenügend erforschten Verbindungstypen IrX_2 und IrX_6 zu liefern.

In Anbetracht der Schwierigkeiten aber, die der Darstellung dieser Salzreihe entgegenstehen, wurde zunächst mit dem Studium des Sesquisulfats begonnen, in der Erwartung, daß vielleicht dessen Darstellung Beziehungen zu den anderen beiden Verbindungsformen aufdecken könnte oder daß es doch als intermediäres Produkt sich durch Oxydation resp. Reduktion leicht in dieselben überführen lassen müßte.

In dieser Richtung angestellte Vorversuche haben mich davon überzeugt, daß ein Iridosulfat tatsächlich existiert, worüber in einer demnächst erscheinenden Mitteilung berichtet werden soll.

¹ Nach dem italienischen Manuskript ins Deutsche übertragen von R. J. MEYER.

² *Compt. rend.* 96, 1336. 1406. 1556.

Darstellung von Iridiumsесquisulfat, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Zur Gewinnung des Iridiumsесquisulfats löst man das Sesquioxhydroxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure und läßt dann unter Luftabschlufs kristallisieren. Wenn man das nach dem üblichen Verfahren gewonnene Sesquioxhydroxydhydrat hierzu benutzt, so erhält man stets eine mehr oder weniger violett gefärbte Flüssigkeit, in der das Iridium zum Teil höher oxydiert ist, und wenn man dann unter diesen Bedingungen mit Schwefelwasserstoff zu reduzieren versucht, so enthält die Lösung einen solchen Überschuß von Schwefelsäure, daß beim Eindampfen ein dicker Sirup hinterbleibt, der auch bei möglichst starker Abkühlung nicht kristallisiert.

Um diesen Übelstand zu vermeiden wurden alle Operationen im Vakuum mit folgender Versuchsanordnung ausgeführt:

Ein gewöhnliches Vakuumgefäß *A* von ungefähr 130—140 cm Inhalt wurde mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Eine der Öffnungen passierte ein Glasrohr von sehr geringer lichter Weite, das unten zu einer Spitze ausgezogen war und oben mittels eines mit Quetschhahn versehenen Schlauches mit einem Trichter in Verbindung stand, der zur Einführung der Lösungen diente. Durch die zweite Öffnung führte ein, ein wenig gebogenes Glasrohr, welches durch einen gut geschlossenen Hahn mit einem Heber eines großen Kolbens *B* verbunden war, in dem das Waschwasser zum Sieden gebracht wurde. Die dritte Öffnung passierte ein im rechten Winkel gekrümmtes Rohr, welches als Heber und gleichzeitig als Filter diente. Zu diesem Zwecke wurde dessen unterer Teil, der in den Kolben *A* hineinreichte, in zwei oder drei Kugeln ausgeblasen, die mit Glaswolle gefüllt wurden, worauf die untere Endigung in eine kurze, annähernd kapillare Spitze ausgezogen und diese nach oben umgebogen wurde. Das obere Ende dieses Filterrohres konnte mittels eines Dreiweghahnes entweder mit einem kleinen Kolben *C*, in dem man das erste Filtrat sammelte, oder mit einem großen Kolben *D* in Verbindung gesetzt werden, in dem das Waschwasser gesammelt wurde. *C* und *D* konnten so gleichzeitig unabhängig voneinander mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden werden; auf diese Weise konnte man jeden Kolben entfernen, ohne in *A* das von Anfang an hergestellte Vakuum aufzuheben.

Die Operation vollzog sich nun folgendermaßen: Man füllte den Ballon *B* mit gut ausgekochtem Wasser, schloß den Hahn und ließ

erkalten; hierauf stellte man mittels eines Schlauches die Verbindung mit dem Kolben *A* her, der seinerseits mit den anderen Kolben in der angeführten Weise in Verbindung stand. Dann schloß man den Quetschhahn zum Trichter und begann nach Verbindung des dritten Kolbens mit der Pumpe den ganzen Apparat zu evakuieren. Durch geeignete Drehung des Dreiweghahnes wurde schliesslich die Verbindung zwischen *A* und *C, D* aufgehoben. Hierauf öffnete man vorsichtig den Trichterquetschhahn und führte in den Kolben *A* eine konzentrierte Lösung von Iridiums Sesquichlorid ein, spülte etwas mit ausgekochtem kaltem Wasser nach und liefs soviel einer 10 % völlig tonerdefreien Kalilauge eintropfen, bis man an der Einfallstelle des Alkalis nur noch eine leichte Trübung wahrte. Beobachtet man diese Vorsichtsmafsregel nicht und läfst man die Flüssigkeit alkalisch werden, so ist die in Lösung bleibende Menge des Sesquioxys ziemlich bedeutend, da letzteres viel löslicher in Alkalien als in Säuren ist. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag ist, falls der Zutritt von Luft absolut vermieden wurde, gelb gefärbt und zeigt dann um so intensiveren grünen Ton, je unvollkommener dies der Fall war. Zur Darstellung des Iridiums sesquichlorids wurde eine mäfsig konzentrierte Lösung des Tetrachlorids — gewöhnlich 20 g in 100 g Wasser — mit Schwefelwasserstoff reduziert.¹ Der Gasstrom mufs die Lösung sehr langsam passieren, weil sonst etwas Sulfür zusammen mit dem der Reduktion entstammenden Schwefel ausfällt. Wenn die Flüssigkeit eine rotgelbe Färbung mit grünlichem Reflex angenommen hat, vertreibt man den Schwefelwasserstoff durch Ein-

¹ In meiner vorläufigen Mitteilung (*Gazz. chim. ital.* 32, II. 511) empfahl ich die elektrolytische Reduktion. Dieselbe bietet tatsächlich mancherlei Vorteile; vor allen Dingen können alle Operationen bei Luftzutritt oder besser noch in Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden; ferner läfst sich auf diese Weise die Reduktion bewerkstelligen, ohne dafs dabei in der schwefelsauren Lösung des Sesquioxys der Betrag an freier Schwefelsäure wächst, die, wie erwähnt, der Bildung der Doppelsulfate, besonders hinderlich ist. Nachträgliche Versuche haben mir jedoch gezeigt, dafs bei dieser Arbeitsweise die Ausbeute an Sesquisulfat sehr gering ist, wahrscheinlich infolge der Bildung einer komplexen Säure, mit deren Identifizierung ich noch beschäftigt bin, wodurch sich dann auch die besten Bedingungen zu ihrer Darstellung ergeben werden. Dafs es sich nicht um das einfache Sesquisulfat handelt, geht schon daraus hervor, dafs die rotgelbe Lösung nach dem Eindunsten einen dicken luftbeständigen Sirup hinterläfst, der unter diesen Bedingungen auch bei tiefer Temperatur nicht kristallisiert und keine Alaune liefert. Dieses Verhalten unterscheidet sich durchaus von dem des durch Schwefelwasserstoffreduktion erhaltenen Produktes.

leiten von Kohlensäure und läßt schließlich im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens eindunsten.

Hierauf filtriert man und bringt die Lösung in den Kolben *A* des oben beschriebenen Apparates. Sowie sich der durch Fällung mit Kalilauge erhaltene Niederschlag abgesetzt hat, stellt man die Verbindung von *A* nach *C* her, so zwar, daß die Flüssigkeit äußerst langsam durch die Glaswolle hindurchfiltriert. Hat man die Vorsicht gebraucht, einer Verstopfung der kapillaren Spitze dadurch vorzubeugen, daß dieselbe einige Millimeter über dem Niederschlage bleibt, so läuft die Flüssigkeit von Anfang an klar durch. Ist dieselbe vollständig filtriert, so verbindet man *A* zuerst mit *B*, dann mit *D*, worauf man den Niederschlag nochmals auswäscht, um alles Chlor zu entfernen. Gegen Ende dieser Operation wird das Sesquioxyd ein wenig kolloidal, wodurch sich das Auswaschen sehr verlangsamt; kleine Verluste sind hierbei kaum zu vermeiden, doch genügen nach Eintreten des kolloidalen Zustandes drei bis vier Waschungen, um ein Sesquioxyd zu erhalten, das nur noch Spuren von Chlor enthält. Zu dem so ausgewaschenen Niederschlage läßt man nun soviel ausgekochte, kalte verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 vol.) aus dem Trichter zutropfen, wie zur Lösung gerade erforderlich ist. Man gießt dieselbe dann in eine Schale und läßt im luftfreien Raume in einer verdünnten Schwefelwasserstoffatmosphäre kristallisieren. Die so erhaltene Lösung hat eine gelbrote Färbung mit olivgrünem Reflex; jedoch zeigt sie auch manchmal infolge einer ganz geringen Oxydation einen rotvioletten Ton. In solchem Falle leitet man vor dem Evakuieren des Exsikkators einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Lösung, bis jede Spur der violetten Färbung verschwunden ist.

Man läßt den Schwefel im nicht evakuierten Exsikkator in Schwefelwasserstoffatmosphäre sich absetzen, filtriert dann möglichst schnell und läßt die klare Flüssigkeit in der beschriebenen Weise über Schwefelsäure in verdünnter Schwefelwasserstoffatmosphäre eindunsten. Man erhält so einen dicken Sirup, aus dem, wenn kein Überschuß von Schwefelsäure zugegen und die Temperatur tief genug ist, eine kristallinische Masse erhalten wird, die aus sehr kleinen, gelben, durchsichtigen Prismen gebildet wird, die sich an der Luft violett färben und in Wasser überaus leicht löslich sind. Sehr verdünnte wässrige, im Vakuum hergestellte Lösungen sind hellgelb gefärbt, dagegen sind konzentriertere Lösungen gelbrot, und in dem

Masse, als die Konzentration zunimmt, zeigen sich immer ausgesprochenere grünliche Reflexe. Die wässerigen verdünnten Lösungen werden an der Luft plötzlich violett, besonders in der Wärme, während die konzentrierten etwas länger unverändert bleiben. Infolge der sirupösen Flüssigkeit, mit der die Kristalle durchtränkt waren und der relativ kleinen Quantität, über die ich verfügte, mußte ich davon absehen, ein von Mutterlauge völlig freies Produkt zu gewinnen, das für die Analyse geeignet gewesen wäre; aber die Existenz von Alaunen, die man durch Kristallisation der sirupösen Lösung mit der berechneten Menge Alkalisulfat gewinnt und deren Beständigkeit, die vollständige Analysen auszuführen gestattet, läßt keinen Zweifel darüber, daß die erwähnte kristallinische Masse aus dem Iridiums sesquisulfat bestehen muß.

Iridium-Cäsium-Alaun, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Dieser Alaun wird erhalten, indem man einige Kubikzentimeter der auf die angegebene Weise gewonnenen Sesquisulfatlösung mit der berechneten Quantität Cäsiumsulfat zusammen kristallisieren läßt. Da ein Überschufs des letzteren Veranlassung zur Bildung anderer Doppelsalze geben kann, so empfiehlt es sich, von vornherein den Betrag des in der Lösung enthaltenen Iridiums zu bestimmen um den Zusatz von Alkalisulfat genau berechnen zu können. Letzteres löst man in wenig Wasser, das einige Tropfen Schwefelsäure (1 : 10 vol.) enthält und gibt die Lösung tropfenweise zu der des Sesquisulfats. Man erhält so den Iridium-Cäsium-Alaun als kristallinisches Pulver; man läßt einige Stunden stehen, filtriert dann und läßt das Filtrat im Vakuum verdunsten. Die so erhaltenen Kristalle werden mit dem ersten Anschufs vereinigt und in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser von 30° gelöst. Die Kristalle, die aus solcher Lösung kristallisieren, sind stets sehr klein und man muß mehrfach umkristallisieren, um Individuen von einiger Gröfse zu erhalten. Aber auch dann zeigen die anscheinend gut ausgebildeten Kristalle auf allen Flächen Streifungen, weswegen sie für eine vollständige, kristallographische Untersuchung, wie sie bei den Rhodiumalaunen durchgeführt werden konnte, wenig geeignet sind.¹

¹ Z. anorg. Chem. 27 (1901), 62.

Herr Dr. VACCA von der Universität Genua, dem ich einige Kristalle der verschiedenen von mir erhaltenen Alaune schickte, hat die Güte gehabt, mir folgendes mitzuteilen:

„Die drei Alaune $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{N}_4\text{N}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ (2); $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ (3) kristallisieren alle in regulären Oktaëdern. Bei der Prüfung im Polarisationsmikroskop erwiesen sie sich als einfach brechend. Die Flächen geben im Goniometer nur mäßig gute Reflexe, so daß die Messungen wenig brauchbar sind.

An den Kristallen von Nr. 1 wurde beobachtet:

$$111 : \bar{1}\bar{1}1 = 70^\circ 44' \text{ (berechnet } 70^\circ 32'),$$

die von Nr. 2 ergaben nur Näherungswerte; dagegen ließen sich an einem Kristall von Nr. 3 folgende Winkel hinlänglich genau messen:

$$111 : \bar{1}\bar{1}1 = 109^\circ 10' \text{ (berechnet } 109^\circ 28') \text{ und}$$

$$111 : 1\bar{1}\bar{1} = 70^\circ 50' \text{ (berechnet } 70^\circ 32').$$

Andere Flächen wurden nicht beobachtet, so daß in Ermangelung charakteristischer Formen keine Entscheidung darüber getroffen werden kann, welcher Gruppe sie angehören. Ebenso wenig läßt sich infolge der Kleinheit der Kristalle erkennen, ob sie, wie sonst die Alaune, die charakteristischen Ätzfiguren zeigen, mittels deren man ihre Symmetrie bestimmen kann.

Auch die Brechungsexponenten konnten infolge der Kleinheit der Kristalle nicht ermittelt werden. So läßt sich einzig und allein feststellen, daß die drei Verbindungen im regulären System kristallisieren.“

Die Kristalle des Iridium-Cäsium-Alauns sind glänzend hellgelb gefärbt, sehr wenig löslich in kaltem, etwas leichter in warmem Wasser. Die Lösungen zeigen eine schöne hellgelbe Färbung und sind beständig an der Luft; erwärmt man sie über 40° , so tritt eine ganz leichte Rosafärbung auf, die von der Bildung des violetten Sulfats herrührt. Die Kristalle sind an der Luft beständig; sie halten sich unter einer Glasglocke mehrere Monate lang unverändert. Der Alaun schmilzt bei $109\text{--}110^\circ$ zu einer gelbroten Flüssigkeit. Beim Erhitzen im Luftbad verliert er nach und nach alles Wasser. Bei 100° bleibt er hellgelb, bis zu einem Wasserverlust von ungefähr 10% ; darauf beginnt die Farbe grün zu werden; zwischen $250\text{--}280^\circ$ wird die Schmelze völlig grün, zwischen $300\text{--}350^\circ$ blau-

violett und vollständig wasserfrei. Sie löst sich ohne Rückstand in Wasser.

Das Iridium wurde nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome bei Rotglut als Metall bestimmt. Die Masse wurde mit Wasser aufgenommen, die filtrierte Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand geglüht und das Cäsium in der üblichen Weise als Sulfat gewogen. Wie beim Rhodiumalaun, so ist es auch beim Iridiumalaun unmöglich Iridium und Cäsium durch einfaches Erhitzen einer gewogenen Menge zur Rotglut und Ausziehen des Cäsiumsulfats mit Wasser zusammen zu bestimmen, weil Iridiums sesquisulfat sich selbst bei starkem Glühen nicht vollständig zersetzt. — Die Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat gewogen. Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen der Substanz mit völlig trockenem Natriumkarbonat und Auffangen des Wassers in Bimstein-Schwefelsäure-Röhren bestimmt. Die einfache Bestimmung des Gewichtsverlustes läßt sich nicht ausführen, da mit den letzten Anteilen des Wassers auch kleine Mengen Schwefelsäure entweichen.

- I. 1.1235 g Alaun ergaben 0.3339 g Wasser.
- II. 1.0089 g Alaun ergaben 0.2643 g Iridium und
0.2468 g Cäsiumsulfat.
- III. 0.6997 g Alaun ergaben 0.4450 g Baryumsulfat.

Hieraus ergibt sich:

			I	II	III
Ir ₂	386.00	26.28	—	26.19	—
(SO ₄) ₄	334.24	26.16	—	—	26.15
Cs ₂	266.00	18.11	—	17.97	—
24 H ₂ O	432.48	29.45	29.71	—	—
	1463.72	100.00			

Iridium-Rubidium-Alaun, Ir₂(SO₄)₃·Rb₂SO₄ + 24 H₂O.

Man verfährt unter Anwendung derselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der Darstellung der Cäsiumverbindung. Die erhaltenen Kristalle sind tiefer gelb gefärbt als die des Cäsiumalauns; sie sind goldgelb, beständig an der Luft und kristallisieren ziemlich gut, obwohl die Flächen der einzelnen Kristalle wie gewellt aussehen, so daß ihre kristallographische Untersuchung schlecht ausführbar ist. Der Rubidiumalaun ist ein wenig leichter löslich als der Cäsiumalaun; er schmilzt bei 108—109° zu einer gelbroten Flüssigkeit. Beim Erhitzen verliert er allmählich sein Kristallwasser vollständig,

wobei er sich immer mehr grün färbt, bis gegen 360° die blauviolette Färbung eintritt. Die Schmelze löst sich dann in Wasser und die Lösung ergibt schöne blauviolette, fast schwarze Kristalle, die lebhaft an das violette Doppelsalz von LECOQ DE BOISBAUDRAN¹ erinnern. Sie sollen später zusammen mit den durch Oxydation des Sesquisulfats erhaltenen Verbindungen behandelt werden.

Die Analysen, in analoger Weise ausgeführt wie die des Cäsiumalauns, ergaben folgende Resultate:

- I. 0.8342 g Alaun ergaben 0.2608 g Wasser.
- II. 0.6471 g Alaun ergaben 0.2043 g Wasser.
- III. 0.6001 g Alaun ergaben 0.1686 g Iridium und
0.1148 g Rubidiumsulfat.

Hieraus ergibt sich:

			I	II	III
Ir_2	386.00	28.10	—	—	28.02
$(\text{SO}_4)_4$	384.24	27.98	—	—	—
Rb_2	170.80	12.44	—	—	12.24
$24 \text{H}_2\text{O}$	432.48	31.48	31.26	31.57	—
	1373.52	100.00			

Iridium-Kalium-Alaun, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Alauns läßt man die Sesquisulfatlösung mit der berechneten Menge Kaliumsulfat im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eindunsten. Auch hier ist, wie in den anderen Fällen, zu beachten, daß, falls beim Mischen der Lösungen, die Flüssigkeit sich ein wenig violett färbt, man mit Schwefelwasserstoffwasser reduziert und nach dem Eindampfen auf wenigstens ein Drittel des Volumens filtriert. Wenn die Flüssigkeit sirupös geworden ist, läßt man sie im Exsikkator, ohne zu evakuieren, über Schwefelsäure von mittlerer Konzentration, so daß die Verdunstung sich langsam vollzieht. Nach einigen Tagen scheiden sich gelbe Oktaëder aus, die infolge der starken Konzentration der Mutterlauge mechanisch von derselben getrennt werden müssen. Die Kristalle schmelzen bei $102\text{--}103^{\circ}$; bei 96° macht sich aber schon der Beginn der Schmelzung bemerkbar. Beim Erhitzen im Luftbad verlieren sie ihr Kristallwasser vollständig, färben sich zunächst grün und dann blauviolett. Der Rückstand ist in Wasser völlig löslich, wenn die

¹ l. c.

Temperatur beim Trocknen 400° nicht überschritten hat. Beim Erhitzen zur Rotglut bilden sich basische Sulfate neben Iridiummetall.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.5912 g Alaun ergaben 0.2022 g Wasser.
 II. 1.1003 g Alaun ergaben 0.3305 g Iridium und
 0.1469 g Kaliumsulfat.

Hier ergibt sich:

			I	II
Ir_2	386.00	30.13	—	30.03
$(\text{SO}_4)_4$	384.24	29.99	—	—
K_2	70.30	6.12	—	5.99
$24\text{H}_2\text{O}$	432.48	33.79	34.20	—
	<hr/>	<hr/>		
	1281.02	100.00		

Iridium-Ammonium-Alaun, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Läfst man die Lösung des Iridiumsquisulfats unter den besprochenen Bedingungen mit einer etwas geringeren Menge Ammoniumsulfat, als berechnet, zusammen kristallisieren, so scheiden sich dicke gelbrote Kristalle aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind, doch etwas schwerer löslich als der Kaliumalaun. Die konzentrierte Lösung ist gelbrot, die stark verdünnte hellgelb gefärbt wie die gesättigte Lösung des Cäsium- und Rubidiumalauns. Der Ammoniumalaun des Iridiums zeigt, wie der des Rhodiums eine ausgesprochene Neigung zur Bildung großer Kristalle; aus einer Lösung, die etwa 4 g des Alauns enthielt, schied sich ein Oktaëder ab, dessen Flächen ungefähr 0.5 qcm maßen. Die Kristalle sind an der Luft durchaus beständig; sie schmelzen bei $105\text{--}106^{\circ}$ zu einer rot-violetten Flüssigkeit.

Beim Erhitzen verliert auch dieser Alaun allmählich sein Kristallwasser, wird zuerst grün und schliesslich blauviolett. Die Schmelze ist dann in Wasser vollkommen löslich. Beim Erhitzen zur Rotglut bleibt metallisches Iridium, das jedoch selbst nach lang anhaltendem Glühen auf dem Gebläse und wiederholter Behandlung mit Ammoniumkarbonat noch Schwefelsäure zurückhält. In den Kristallen bestimmte man Iridium, Schwefelsäure und Ammoniak. Das Iridium wurde als Metall bestimmt in derselben Weise, wie beim Cäsiumalaun angegeben; die Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat gewogen; das Ammoniak wurde aus der konzentrierten Alaunlösung mit Kalilauge in der Kälte ausgetrieben und im Vakuum

in Normalschwefelsäure absorbiert, nach dem von SCHLÖSING angegebenen Verfahren.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 0.3510 g Alaun ergaben 0.2692 g Baryumsulfat.
- II. 0.6314 g Alaun ergaben 0.1985 g Iridium.
- III. 1.5111 g Alaun ergaben 0.0392 g NH_3 .

Hieraus ergibt sich:

			I	II	III
Ir_2	386.00	31.15	—	31.44	—
$(\text{SO}_4)_4$	384.24	31.02	31.54	—	—
$(\text{NH}_4)_2$	36.16	2.92	—	—	2.73
$24 \text{H}_2\text{O}$	432.48	34.91	—	—	—
	1238.88	100.00			

Iridium-Thallium-Alaun, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung dieses Alauns bietet noch größere Schwierigkeiten dar, als die des entsprechenden Rhodiumalauns, weil hier auſſer der geringen Löslichkeit des Thallosulfats in Verbindung mit der Tatsache, daſs der Alaun ſich nur aus ſehr konzentrierter Lösung ausſcheidet, auch der Einfluſs erhöhter Temperatur auf die Sesquisulfatlösung in Betracht kommt, die ſich bei Luftzutritt ſchon bei ſchwachem Erwärmen violett zu färben beginnt. Man arbeitet daher folgendermaſſen: Der Hahn eines Vakuumexsikkators wird durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen erſetzt; durch deſſen Bohrung ein langer Hahntrichter eingeführt iſt, während die andere ein Glasrohr paſſiert, das mit der Waſſerſtrahlpumpe in Verbindung ſteht. Das Ende des Trichterhalses läſt man in die auf die angegebene Weiſe dargeſtellte Sesquisulfatlösung eintauchen, die ſich in einer Schale befindet. Man ſetzt etwas verdünnte Schwefelſäure (1 : 10 vol.) hinzu und läſt im Vakuum auf ein kleines Volumen eindunſten. Inzwiſchen ſtellt man eine geſättigte Lösung der berechneten Menge Thallosulfat in kaltem Waſſer her und läſt einen kleinen Teil derſelben durch den Hahntrichter zerflieſſen; man konzentriert dann weiter und gibt von neuem Thallosulfat zu, biſ nach und nach die ganze Menge eingeführt iſt. Hierauf ſetzt man die Verdunſtung fort, biſ eine dicke Flüſſigkeit erhalten wird; man hebt dann das Vakuum auf, indem man Kohlenſäure einleitet und läſt kristalliſieren. Nach einigen Tagen beginnen ſich kleine gold-

gelbe Oktaëder abzuscheiden, die aus der Mutterlauge herausgenommen, mit Fließpapier abgepreßt, gepulvert und in wenig mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst werden. Man läßt dann in der angegebenen Weise im Exsikkator kristallisieren. Die so erhaltenen Kristalle sind beständig an der Luft und scheinbar gut ausgebildet, eignen sich jedoch wenig zu kristallographischer Untersuchung. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser und verlieren beim Erhitzen, wie die anderen Alaune ihr Kristallwasser vollständig. Der Rückstand ist nur teilweise in Wasser löslich.

Infolge der geringen Menge der Verbindung die zur Verfügung stand, wurde nur eine Wasserbestimmung in der beim Cäsiumalaun beschriebenen Weise ausgeführt.

0.6097 g Substanz ergaben 0.1673 g Wasser.

Berechnet H_2O :	Gefunden:
26.85	27.43

Zwei Metalle der Platingruppe sind also fähig, Alaune zu bilden; das eine gehört zu den Leichtmetallen der Gruppe (Rhodium), das andere zu den Schwermetallen (Iridium). Die beschriebenen Alaune bilden einen Beitrag zur Kenntnis der Verbindungen des Iridiums und liefern außerdem einen neuen Beweis für die Verwandtschaft dieses Metalls mit seinen niederen Homologen, dem Kobalt und dem Rhodium. Überdies verstärkt sich hierdurch die Auffassung, daß die Fähigkeit, Alaune zu liefern, eine allgemeine Eigenschaft sämtlicher Sesquioxide ist und daß deren Bildung einzig und allein von den bei der Darstellung waltenden Gleichgewichtsbedingungen abhängt. Sicherlich spielt der mehr oder weniger negative Charakter der Sesquioxide, von denen bisher Alaune bekannt sind, in dieser Beziehung eine wichtige Rolle; trotzdem ist es nicht unwahrscheinlich, daß sich diese Fähigkeit auch bei ausgesprochenen basischen Oxyden, z. B. bei den seltenen Erden, finden könnte; allerdings müßte zunächst eine systematische Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse der verschiedenen Doppelsalze bei Zufügung von Alkalisulfat zu den fraglichen Sulfaten der Sesquioxide vorangehen. Zur Lösung dieses Problems kann offenbar die von BRAUNER¹ jüngst angekündigte

¹ BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* **38**, 340. 341.

Untersuchung über die komplexe Natur der „Erdschwefelsäuren“, die auch ich unter diesem Gesichtspunkte begonnen hatte, außerordentlich viel beitragen, da es dann vor allen Dingen erforderlich wäre, einen Weg zu finden, um die Bildung dieser Komplexe, die unter den gewöhnlichen Bedingungen entstehen, zu verhindern.

Firenze, Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori, August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1904.