Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

Wissenschaftliche und technische Rundschau
.... für das Gesamtgebiet der Kolloide

Herausgegeben von Dr. Wolfgang Ostwald, Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich

Verlag von STEINKOPFF & SPRINGER
Dresden-A. 21, Dornblüthstraße 40

Preis jährlich M. 12.—

Redaktionelle Mitteilung.

Auf der diesjährigen 79. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden hat sich das stetig wachsende Interesse für die reine und angewandte Kolloidwissenschaft wieder deutlich in der verhältnismäßig großen Anzahl von Vorträgen, welche über Themata aus diesem Gebiete gehalten worden sind, gezeigt. Die Unterzeichneten glauben nun den Lesern der »Kolloid-Zeitschrift« durch eine Sammlung von Referaten, in der Mehrzahl von Eigenberichten über diese in den Abteilungs-Sitzungen für reine und angewandte Chemie, Physik und Botanik gehaltenen Vorträge einen besonderen Dienst erweisen zu können. Da für den jetzigen Umfang der »Kolloid-Zeitschrift« die Fülle des zu publizierenden Materials zu groß war, haben sich die Unterzeichneten entschlossen, das vorliegende Supplement-Heft erscheinen zu lassen. Um in entsprechendem Sinne für ein möglichst pünktliches Erscheinen der für die »Kolloid-Zeitschrift« bestimmten Arbeiten Sorge tragen zu können, sind in dem vorliegenden Hefte auch einige Abhandlungen, welche nicht im Zusammenhang mit der Naturforscherversammlung stehen, aufgenommen worden.

Der Verlag:
Steinkopff & Springer.

Die Redaktion:
Dr. Wolfgang Ostwald.

Ueber die Oxyde des Iridiums.

Von Lothar Wöhler, Karlsruhe.¹⁾

Bekanntlich treten bei der Herstellung des IrO_2 aus Na_2IrCl_6 durch NaOH Lösungen von folgender Färbung auf: braunrot — olivgrün — hellgelb — farblos — violett — indigoblau. Die Stufen wurden folgendermaßen charakterisiert: gelb bis braunrot ist IrCl_6 , olivgrün ist das Sesquioxidhydrat, die grüngelbe Verbindung stellt einen unbeständigen Uebergang zum farblosen Natriumiridit dar, das sich weiter an der Luft zu vio-

lertem, kolloidem Dioxid oxydiert. Der kolloide Zustand der violetten und blauen Lösung wurde durch die Unfähigkeit derselben zu diffundieren, durch die kataphoretische Wanderung der Lösungen zur Anode, durch die Empfindlichkeit der gereinigten Lösungen gegen Elektrolytzusatz und durch die ultramikroskopische Lichtabbeugung dargetan.

Das frisch gefällte blaue Dioxid verwandelt sich in Säuren in eine ebenfalls blaue kolloide Lösung, welche man durch Dialyse reinigen kann. Späterhin zeigt die blaue salzsaure

¹⁾ Unter Benutzung des Eigenberichts des Verfassers nach einem auf der Naturforscherversammlung in Dresden gehaltenen Vortrage.

Lösung ein herrliches tiefes Chromgrün, welches als die Mischfarbe von blau mit dem beim Erwärmen sofort auftretenden braungelben JrCl_6 aufzufassen ist. Ebenso verhält sich das violette feste Dioxyd, das indessen zuvor erst blau wird. Die Tatsache, daß manche Präparate des Dioxyds mehr oder weniger schnell unlöslich werden, ist nicht als Beweis für eine chemische Modifikationsverschiedenheit derselben anzusehen, sondern entspricht dem allen anomorphen amphoteren Metalloxyden eigentümlichen »Altern« infolge allmählichen Wasserverlustes. Der Dampfdruck des Wassers wird wie bei allen Absorptionshydraten stetig geringer und dem entsprechend entweichen die letzten Wasserspuren erst gegen 700° . In dieser Abhängigkeit der Farbe des Dioxyds vom Wassergehalt entspricht also das JrO_2 den Oxyden des Platins und des Palladiums. Die Farbe ist um so heller je verdünnter die Lösung ist, und je langsamer die Bildungsreaktion, d. h. die Fällung vor sich geht. Sie variiert von schmutzigweiß über lichtmarineblau bis zu schwarzblau.

Wie aus der Regelmäßigkeit der isothermen Druckkurve, welche die Abhängigkeit des Sauerstoffdruckes von der Zusammensetzung der festen Phase darstellt, sowie aus der direkten Untersuchung der festen Phasen nach ihrer Trennung durch Schlämmen hervorgeht, zerfällt das JrO_2 bei 1000° direkt zu Metall und Sauerstoff. Die Verbindung Jr_2O_3 , welche als mittlere Oxydationsstufe bei höherem Sauerstoffdruck aufgefaßt werden kann, zerfällt daher bei höherer Temperatur in die beiden Seitenstufen: $\text{Jr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{JrO}_2 + \text{Jr}$. Die Hydratbildung dagegen macht das Jr_2O_3 beständiger als das JrO_2 . Hieraus erklärt sich seine Existenzmöglichkeit bei Ausschluß von Sauerstoff, die Glüherscheinung, welche infolge des Zerfalls bei raschem Entwässern in CO_2 (bei 400°) unter geringem Sauerstoffverlust stattfindet und schließlich die hohen Anfangsdrucke des Sauerstoffs, welche das sesquioxydhaltige Dioxyd beim Erhitzen erzeugt, und die infolge der Oxydation des durch die Umlagerung entstandenen Metalls wieder freiwillig zurückgehen.

Wie die Dissoziationsdrucke zeigen, erhält man bei der Claus'schen Darstellung des Jr_2O_3 aus seinem Doppelsalz durch Glühen mit K_2CO_3 in CO_2 nur ein Gemisch von Dioxyd und Metall von berechneter Zusammensetzung. Das Oxydhydrat, welches auf nassem Wege aus reduziertem Na_2JrCl_6 mit K_2CO_3

in CO_2 erhalten wird, ist nicht frei von Alkali, da seine Entfernung durch H_2SO_4 nur nach vorangegangenen starken Erhitzen (um Sulfatbildung und Oxydation zu vermeiden) erfolgen darf. Durch Erhitzen wird aber die erwähnte Umlagerung bedingt.

Die Farbe des Sesquioxydhydrates ist grünlichweiß bis dunkelgrün und schwarz infolge derselben Umstände, wie sie beim Dioxydhydrat gelten. Es oxydiert sich in Alkali zu blauem Dioxyd und ebenso durch Kochen mit HNO_3 . In verdünnter Schwefelsäure löst es sich mit olivgrüner Farbe, die beim Kochen unverändert bleibt (kolloid?). In konzentrierter Schwefelsäure ist die Lösung braunrot. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Salz, da es auch in verdünnter Salzsäure mit olivgrüner Farbe, in konzentrierter aber ebenfalls mit braunroter löslich ist.

Im Gegensatz zu diesen Iridiumoxyden ist das JrO , welches ebenfalls einen höheren Sauerstoffdruck zeigt als JrO_2 , auch als Hydrat nicht zu erhalten. Aus seinem einzigen Doppelsalz (dem Sulfid) fällt nämlich mit Alkali nur ein basischeres Sulfid aus, welches beim Trocknen zu Metall reduziert wird.

JrO_2 ist nur als Alkaliabsorptionsverbindung mit wechselndem Alkaligehalt beständig und entspricht hierin z. B. dem Wasserglas. Die blaue lösliche Verbindung, welche beim Schmelzen des Metalls mit Salpeter entsteht und die nach Claus ein basisches Salz des JrO_2 sein soll, erwies sich als kolloides blaues JrO_2 . Der Vortragende konnte nun durch anodische Oxydation der alkalischen blauen Lösung ebenfalls das Iridat herstellen, das durch ausgeflocktes Dioxyd verunreinigt war. Ebenfalls entsteht dasselbe durch Oxydation des festen alkalihaltigen Dioxyds mit Sauerstoff beim Erhitzen. Die Sauerstoffaufnahme ist um so größer, resp. der Sauerstoffdruck um so kleiner je höher der Alkaligehalt ist; alkalifreies Dioxyd oxydiert sich kaum oder gar nicht. Es gelang auch auf keine Weise den theoretischen Sauerstoffgehalt von 19,9 Proz. zu erhalten. Vielmehr betrug der maximale Sauerstoffgehalt nur 17,8 Proz. Der Grund hierfür liegt darin, daß gleichzeitig entstehendes Alkalisuperoxyd etwas JrO_2 in wässriger Lösung reduziert. Mit Schwefelsäure entwickelt das Iridiumtrioxyd Sauerstoff, mit Salzsäure Chlor, ein Verhalten, das zur jodometrischen Bestimmung benutzt wurde. Es oxydiert z. B. organische Säuren energisch zu Kohlensäure. Ostwald.