Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat;

von *Carl Birnbaum*,

Assistent am chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.

Von Sauerstoffsalzen des Iridiums ist bisher sehr wenig bekannt. Bei Berzelius *) finden wir die Beschreibung von schwefelsauren Iridiumsalzen; er löste Schwefeliridium in Salpetersäure auf und bekam je nach der Concentration der Säure und nach dem Grade der Erwärmung ein grünbraunes Oxydulsalz oder eine brandgelbe Oxydverbindung. Beide krystallisirten nicht, sondern lieferten beim Eindampfen gummiartige Massen. Später **) beschrieb derselbe Forscher einige Doppelsalze von schwefelsaurem Iridiumoxydul mit schwefelsaurem Eisenoxyd und mit schwefelsaurem Baryt. Versetzt man eine Lösung von Iridiumchlorid mit Schwefelsäure und stellt metallisches Eisen hinein, so wird die Lösung grün, unter Reduction des Iridiumchlorids zu Chlorür. Beim Digestiren der Flüssigkeit fällt dann ein graugrüner Niederschlag heraus, der eben das oben erwähnte Eisensalz ist. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd fällt Chlorbaryum mit der Schwefelsäure alles Iridium.

Aufser diesen Angaben von Berzelius finden wir nur noch ein wirkliches Sauerstoffsalz des Iridiums bei Claus ***) beschrieben. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kalium-Iridiumchlorid bekam er ein sehr complicirt zusammengesetztes Salz, eine Combination von Iridiumchlorür mit schwefligsaurem Iridiumoxydul und den entsprechenden Kaliumverbindungen. Dieses Salz lieferte bei der Behandlung

*) Pogg. Ann. XIII, 487.

**) Daselbst XV, 213.

***) Diese Annalen LXIII, 352.

mit saurem schwefligsaurem Kali eine in kleinen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $3\text{KOSO}_2 + \text{IrO}$, $2\text{SO}_2 + 5\text{HO}$. Durch Salzsäure wurde aus dem Salz nur die mit Kali verbundene schweflige Säure ausgetrieben. Claus bekam so Combinationen von Chlorkalium mit schwefligsaurem Iridiumoxydul.

Das ist alles, was man bisher von den Sauerstoffsalzen des Iridiums weifs; ich habe mir daher vorgenommen, diese Lücke in unserer Kenntnifs dieses Metalles so viel als möglich auszufüllen.

Bekanntlich hat Claus *) verschiedene Sauerstoffsalze des Rhodiums dargestellt, unter anderen auch schwefligsaures Rhodiumsesquioxyd einfach durch Wirkung von schwefliger Säure auf Rhodiumsesquioxydhydrat. Eine Reduction zu Oxydul ist ihm dabei nicht gelungen und er zweifelte deshalb, bei der sonst so allgemeinen Analogie in den Rhodium- und Iridiumsalzen, seine oben erwähnte Arbeit über das schwefligsaure Iridiumoxydul an, er wollte die Salze noch einmal darstellen und analysiren. Ob er noch dazu gekommen ist, darüber wurde bis jetzt nichts bekannt. Mir ist es aber gelungen, die seinen Rhodiumsalzen entsprechenden Iridiumsalze darzustellen, und das ganz analoge Verhalten dieser Salze beider Metalle ist ein weiterer Beitrag für die von Claus so hervorgehobene Aehnlichkeit von Rhodium-Iridium.

Eine Lösung von Natrium-Iridiumchlorid wurde mit Kalilauge in geringem Ueberschufs versetzt und erhitzt, bis sich das blaue Oxyd rasch klar absetzte. Durch Decantiren mit heifsem Wasser und später mit verdünnter Schwefelsäure wurde das überschüssige Kali, durch Auswaschen des blauen Niederschlages mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Re-

*) Mélanges phys. et chim. tirés du bull. de l'acad. de St. Petersburg IV, 332; Chem. Centralbl. 1860, S. 680.

action wurde die überschüssige Schwefelsäure entfernt. Das so erhaltene reine Iridiumoxyd wurde in Wasser suspendirt und schweflige Säure eingeleitet. Sofort trat dabei eine Aenderung der blauen Farbe ein; das Ganze bekam zuerst einen Stich ins Graue, bald aber trat eine schmutzig-olivengrüne Färbung hervor, und nun veränderte sich der Niederschlag nicht mehr. Er setzte sich rasch ab, die Flüssigkeit darüber war hellolivengrün. Diese wurde abgegossen, der Niederschlag in einer Reibschale tüchtig gerieben, um etwa nicht veränderte Theilchen des blauen Oxyds frei zu machen, dann Niederschlag und Flüssigkeit wieder vereinigt, wieder schweflige Säure eingeleitet und das öfter wiederholt. Dadurch nahm die Menge des Niederschlags bedeutend ab, besonders wenn die Lösung durch frisches Wasser ersetzt wurde, aber nie gelang es mir, alles in Lösung zu bringen, immer blieb das Iridium in Form des braungrünen Niederschlags theilweise ungelöst.

Die so entstandene Verbindung wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen bis zum Aufhören der sauren Reaction. In Wasser ist sie vollständig unlöslich. Beim Trocknen über Schwefelsäure schwindet sie sehr zusammen und hinterläßt eine schwarzbraune spröde Masse mit muschligem Bruch, an der auch keine Spur von Krystallisation zu beobachten war. Zerrieben stellt der Körper ein Pulver dar von derselben Farbe, die der Niederschlag unter der Flüssigkeit gehabt hat. Beim Erhitzen in der Röhre giebt die Verbindung Wasser, schweflige Säure und Schwefelsäure aus, unter Zurücklassung eines schwarzen Iridiumoxyds. In Salzsäure löst sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure mit grüner Farbe, ebenso verhält sie sich gegen Schwefelsäure. Salpetersäure verwandelt sie bald in blaues Oxyd, in Lösung ist dann Schwefelsäure. Unter Kalilauge wird der Körper rasch blau unter Abscheidung von Iridium-

oxyd. Diese letzte Reaction liefs schon darauf schliessen, dafs ich eine Verbindung von schwefliger Säure mit Iridiumoxyd in Händen hatte, und die quantitative Analyse bestätigte das. Diese wurde in der Art ausgeführt, dafs das Salz mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammengeschmolzen wurde. Aus der Schmelze wurde das entstandene schwefelsaure Alkali ausgezogen und darin die Schwefelsäure bestimmt. Das Iridium blieb als blaues Oxyd zurück und wurde durch Glühen mit Oxalsäure reducirt. Die Wasserbestimmung machte einige Schwierigkeiten. Bei 100° verliert das Salz nicht nur alles Wasser, sondern es tritt eine tiefer eingreifende Zersetzung schon bei dieser Temperatur ein. Das Wasser bestimmte ich daher in der Weise, dafs ich das Salz mit ganz trockenem kohlensaurem Natron und Salpeter gemischt in einer Röhre erhitzte, die mit einem Chlorcalciumapparat verbunden war. Durch die Röhre wurde während des Glühens ein trockener Luftstrom gesogen und um die bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Salpeter auftretenden Dämpfe zu beseitigen, in dem Rohre vor dem Chlorcalciumapparat frisch reducirtes metallisches Kupfer zum Glühen erhalten.

0,696 Grm. gaben 0,379 Ir = 54,40 pC. und 0,434 BaSO₄ = 25,68 pC. SO₄.

0,6636 Grm. gaben 0,365 Ir = 55,00 pC. und 0,430 BaSO₄ = 25,40 pC. SO₄.

0,6336 Grm. gaben 0,120 HO = 18,9 pC.

Danach ist die Verbindung *schwefligsaures Iridiumoxyd* mit der Formel :

*) Nimmt man in den Chloridverbindungen das einatomige Radical IrCl an, so wird man nothwendig dazu geführt, in den Oxydverbindungen das zweiatomige Ir₂Θ anzunehmen; das blaue Oxydhydrat ist dann $\left. \begin{matrix} \text{Ir}_2\Theta \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2 + \text{H}_2\Theta$.

	berechnet		gefunden		
Ir	99	54,12	54,40	55,00	—
SO ₄	48	26,20	25,68	25,40	—
4 HO	36	19,68	—	—	18,9
		100,00.			

Die Zahlen stimmen genau genug, wenn man bedenkt, dafs hier ein amorpher Körper in den anderen übergeführt wird.

Das Salz entsteht nach der Gleichung :

Die von diesem Oxydsalz abfiltrirte olivengrüne Lösung trübte sich bald beim Stehen an der Luft, und beim allmählichen Verdunsten der schwefligen Säure schied sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag ab. Immer aber blieb die darüber stehende Flüssigkeit schwach olivengrün gefärbt. Suchte ich die Abscheidung der Verbindung durch Erwärmen zu befördern, so fiel ein flockiger Niederschlag nieder, der aber nicht so rein gelb war, als das eben erwähnte krystallinische Pulver. Schliesslich beim vollständigen Eindampfen hinterliess die Lösung eine gummiartige braune Masse, in der aber noch viel von dem gelben Körper zu bemerken war. Jedenfalls hatte ich es hier mit einem Gemisch von Salzen zu thun, und wir werden später sehen, dafs in der That schwefligsaure und schwefelsaure Verbindungen neben einander in Lösung waren.

Der krystallinische, durch längeres Stehen aus der Flüssigkeit abgeschiedene hellgelbe Körper konnte auf einem Filter gesammelt werden und liess sich mit Wasser auswaschen, denn darin ist diese Verbindung nur in Spuren löslich. Säuren lösen sie aber leicht auf zu grünen Lösungen unter Entwicklung von schwefliger Säure. Mit Kalilauge übergossen wird das Pulver zuerst braun, offenbar unter

Bildung der unten beschriebenen Doppelverbindung, beim Kochen aber wird das braune Pulver allmählig grün, unter Abscheidung von Sesquioxyd, das bald in blaues Oxyd übergeht. Beim Glühen in der Röhre giebt auch diese Verbindung Wasser, schweflige Säure, Schwefelsäure und hinterläßt ein schwarzes Iridiumoxyd. Die Verbindung wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann wie das Oxydsalz analysirt, nur konnte das Wasser hier einfach durch Erhitzen auf 160 bis 180° bestimmt werden.

0,2085 Grm. gaben 0,1116 Ir = 53,55 pC. und 0,1955 BaSO₄ = 32,18 pC. SO₃.

0,2960 Grm. gaben 0,1596 Ir = 53,92 pC. und 0,2834 BaSO₄ = 32,50 pC. SO₃.

0,2080 Grm. gaben 0,0300 HO = 14,42 pC. und 0,1960 BaSO₄ = 32,37 pC. SO₃.

0,2015 Grm. gaben 0,1093 Ir = 53,58 pC.

Demnach ist das Salz *schwefligsaures Iridiums Sesquioxyd* mit der Formel :

	berechnet		gefunden			
Ir ₂	198	53,23	53,55	53,92	53,58	—
3 SO ₃	120	32,24	32,18	32,50	—	32,37 ⁺
6 HO	54	14,53	—	—	—	14,42
		100,00.				

Diese Verbindung entsteht durch Reduction des Iridiumoxyds zu Sesquioxydul, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure. Nimmt man an, daß sie zugleich mit der vorhin beschriebenen Oxydverbindung sich bildet, so wäre dabei die Wirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat nach folgender Gleichung zu deuten :

Viel wahrscheinlicher aber ist es, daß sich zuerst das schwefligsaure Iridiumoxyd bildet und darin durch die schwef-

lige Säure das Oxyd in Sesquioxid übergeführt wird. Dafür spricht ja auch der Umstand, daß der an dem blauen Oxyd zuerst gebildete graugrüne Körper durch fortgesetzte Einwirkung der schwefligen Säure allmählig in Lösung gebracht wird. Bei obiger Annahme findet die Bildung der Verbindung nach der Gleichung statt :

Die bei diesen Reactionen sich bildende Schwefelsäure wird entschieden zersetzend auf das schwefligsaure Salz wirken, sie reicht aber nicht aus, um alle schweflige Säure zu vertreiben; nur $\frac{1}{4}$ der in Thätigkeit kommenden schwefligen Säure wird oxydirt, nur $\frac{1}{4}$ des Iridiums wird also auch an Schwefelsäure gebunden werden. Die schwefelsauren Iridiumsalze hat nun, wie schon oben erwähnt, Berzelius beschrieben als gummiartige, nicht krystallisirende Massen, und offenbar ist der Rückstand, der beim vollständigen Eindampfen der vom schwefligsauren Iridiumoxyd abfiltrirten Lösung bleibt, schwefelsaures Iridiums Sesquioxid. Leider habe ich es noch nicht vollständig von dem schwefligsauren Salz trennen können, so daß ich keine Analyse davon machen konnte. Eine nähere Untersuchung der schwefelsauren Iridiumsalze behalte ich mir aber noch vor.

Nahe lag es, zu versuchen, ob diese schwefligsauren Iridiumsalze nicht auch Doppelverbindungen bilden. Das schwefligsaure Iridiumoxyd thut das nicht; wenigstens ist es mir nicht gelungen, solche Verbindungen darzustellen. Das schwefligsaure Iridiums Sesquioxid ist aber leicht in Doppelsalze überzuführen und einige davon habe ich dargestellt.

Schwefligsaures Natrium-Iridiums Sesquioxid. — Versetzt man die vom schwefligsauren Iridiumoxyd abfiltrirte olivengrüne Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Natron, so schlägt sich ein feinkörniger Niederschlag nieder

von hellgelber Farbe mit einem Stich ins Braune. Dieser Niederschlag enthält Iridium, Natrium und schweflige Säure, aber auch Schwefelsäure; auf diesem Wege bekommt man die Verbindung nicht rein. Leicht gelingt das aber, wenn man zu der olivengrünen Flüssigkeit nur so viel kohlen-saures Natron setzt, daß die Lösung noch klar bleibt. Dann scheidet sich beim Stehen an der Luft allmählig, gerade wie das schwefligsaure Iridiums sesquioxyd, hier die Doppelverbindung ab, an der schon mit bloßen Augen die krystallinische Structur zu bemerken ist. Das Salz wurde auf einem Filter mit Wasser gewaschen, in dem es sich kaum löst. Sodann über Schwefelsäure getrocknet ist es ein hellbraunes Pulver. Bei 150° verliert die Verbindung alles Wasser; beim Glühen giebt sie schweflige Säure aus, unter Zurücklassung eines Gemisches von schwarzem Iridiumoxyd und schwefelsaurem Natron. Die Analyse wurde gemacht wie bei den obigen Verbindungen; zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurde das Salz im Wasserstoffstrom reducirt und das entstandene Schwefelnatrium mit Salzsäure ausgezogen.

0,2925 Grm. gaben 0,100 Ir = 34,40 pC. und 0,349 BaSO₄ = 41,18 pC. SO₂.

0,4320 Grm. gaben 0,054 HO = 12,50 pC.; 0,134 NaCl = 12,23 pC. Na; 0,1476 Ir = 34,18 pC.

Danach hat das Salz die Formel :

berechnet			gefunden	
Ir ₂	198	34,20	34,40	34,18
3Na	69	11,91	—	12,23
6SO ₂	240	41,45	41,18	—
8HO	72	12,44	—	12,50
			100,00.	

Schwefligsaures Kalium-Iridiums sesquioxyd. — Wendet man statt des kohlen-sauren Natrons bei der Neutralisation

des Filtrats von schwefligsaurem Iridiumoxyd kohlensaures Kali an, so bekommt man das der oben beschriebenen Natriumverbindung entsprechende Kaliumsalz. Dieses verhält sich ganz dem Natriumsalz analog, nur ist es etwas dunkler gefärbt als dieses.

0,251 Grm. gaben 0,0216 HO = 8,6 pC.; 0,0835 Ir = 32,5 pC.;
0,095 KCl = 19,83 pC. K.

0,460 Grm. gaben 0,530 BaSO₄ = 39,6 pC. SO₃; 0,148 Ir =
32,2 pC.

Danach hat das Salz die Formel :

berechnet			gefunden	
Ir ₂	198	32,48	32,5	32,2
3 K	117,6	19,30	19,83	—
6 SO ₃	240	39,37	—	39,6
6 HO	54	8,85	8,6	—
100,00.				

Schwefligsaures Ammonium-Iridiums sesquioxyd. — Wird ganz analog den anderen Doppelsalzen erhalten. In der Farbe stimmt es mit dem Kaliumsalz überein.

0,139 Grm. gaben 0,014 HO = 10,09 pC. und 0,050 Ir =
36,0 pC.

0,406 Grm. gaben 0,1226 Ir = 36,1 pC. und 0,502 BaSO₄ =
44,0 pC. SO₃.

Danach hat das Salz die Formel :

Nach dieser Formel soll es enthalten 36,26 pC. Ir; 43,94 pC. SO₃;
9,90 pC. HO.

Von den diesen Iridiumsalzen analogen Rhodiumverbindungen finden wir nur in der oben angeführten Arbeit von Claus das schwefligsaure Rhodiumsesquioxyd und das Doppelsalz mit schwefligsaurem Kali (fälschlich in der Originalabhandlung und daraus an allen anderen Orten als Ver-

bindung von schwefligsaurem Rhodiumsesquioxyd mit schwefelsaurem Kali angegeben). Diese Salze sind nicht nur in ihrer Form und ihrer Zusammensetzung, sondern auch in ihrem ganzen Verhalten einander sehr ähnlich; in diesen Verbindungen geht also das Iridium ganz mit dem Rhodium, und mit Recht hat Claus immer auf die große Aehnlichkeit beider Metalle hingewiesen. Bei der Eintheilung der Platinmetalle stellt aber Claus das Iridium auch neben das Platin, und wie in vielen anderen Verbindungen, so finden wir dieses Verhältniß auch in den schwefligsauren Salzen ausgesprochen. Dem schon früher von Claus beschriebenen schwefligsauren Iridiumoxydulsalz wenigstens ähnliche Verbindungen finden wir in der Arbeit von Litton und Schnedermann *), und es ist daher, glaube ich, kein Grund vorhanden, an der Existenz von Combinationen der schwefligen Säure mit Iridiumoxydul zu zweifeln. Gewiß wird Claus, wenn er noch zur Wiederholung seiner Arbeit gekommen ist, die früher von ihm gemachten Beobachtungen bestätigt gefunden haben.

Directe Versuche, die ich angestellt habe, machen aber auch die Existenz einer Combination von schwefliger Säure mit Platinoxyd wahrscheinlich.

Platinchlorid wurde mit kohlensaurem Natron eingedampft und der trockene Rückstand zuerst mit Wasser, nachher mit Essigsäure gewaschen, bis alles Natron entfernt war. Das so erhaltene Platinoxydhydrat wurde in Wasser suspendirt und schweflige Säure eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit war das Oxyd alles gelöst mit dunkelbraunrother Farbe, die aber allmählig heller wurde, so daß zuletzt eine ganz farblose Lösung resultirte. Ich glaubte da dieselbe Lösung bekommen zu haben, wie sie Litton und Schnedermann erhielten

*) Diese Annalen XLII, 316.

beim Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, in dem Platinoxydul suspendirt war. Um mich davon zu überzeugen, neutralisirte ich die Lösung mit kohlensaurem Kali, bekam dadurch aber nicht, wie jene, einen weissen, sondern einen gelben krystallinischen Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat der Körper ganz die schöne gelbe Farbe des Kalium-Platinchlorids. Die Verbindung enthält Wasser, Platin, Kalium und schweflige Säure. In Wasser löst sie sich in nicht unbeträchtlicher Menge mit gelbgrüner Farbe. Die Lösung scheidet aber beim Eindampfen das Salz wieder pulverförmig ab. Die Analyse ergab noch keine constante Zusammensetzung, offenbar hatte ich es noch mit unreiner Substanz zu thun. Aber aus dem Verhalten des Körpers gegen Salzsäure läßt sich mit größter Wahrscheinlichkeit schließen, daß das Platin in der Verbindung als Platinoxyd enthalten ist. In Salzsäure löst sich die Verbindung nämlich sehr leicht auf mit gelber Farbe unter Entwicklung von schwefliger Säure. Dampft man diese Lösung ein, so hinterläßt sie gelbe Krystalle von Kalium-Platinchlorid, rothe Nadeln von Kalium-Platinchlorür und farbloses Chlorkalium. Da nun die freiwerdende schweflige Säure leicht reducirend wirken kann, eine Oxydation aber jedenfalls verhütet, so muß die dem Platinchlorid entsprechende Platinoxydstufe schon in der ursprünglichen Substanz in Verbindung mit schwefliger Säure gewesen sein. Ob neben diesem schwefligsauren Platin-oxyd dann auch noch ein Platinoxydulsalz vorhanden ist, oder ob das Chlorür erst durch Reduction durch die schweflige Säure entsteht, das wird ein näheres Studium dieser nicht uninteressanten Verbindung ergeben.

Carlsruhe, Ende Juni 1865.