Über das Atomgewicht des Iridiums.

Von Friedrich Holzmann.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Die Arbeit, die zu der vorliegenden Untersuchung Anlaß gab, ist die Revision des Atomgewichts des Iridiums, die Diedrich Hoyermann[1]) im chemischen Laboratorium zu Erlangen auf Anregung des Herrn Prof. Gutbier durchgeführt hat.

Hoyermann ging von chemisch reinem Iridium aus, das er mit großen Mühen in reines Ammoniumhexachloroirideat verwandelte. Die Analysensubstanz wurde mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert und dann in einem Apparate, wie ich ihn ebenfalls benutzte und später noch beschreiben werde, zu Iridium reduziert.

Die Ergebnisse der Hoyermannschen Untersuchung waren überraschend.

Er fand nämlich folgende Zahlen:

Nr.	Angew. Sbst. in g	Gef. Iridium in g	Verlust = $(NH_4)_2Cl_6$	Gef. % Ir	Atomgewicht
III.	1,72348	0,75205	0,97143	43,635	192,645
V.	1,77984	0,77654	1,00330	43,629	192,598
VI.	1,78837	0,78011	1,00826	43,621	192,533
VIII.	1,151161	0,50249	0,64912	43,634	192,635
X.	1,73794	0,75838	0,97956	43,636	192,654
				Mittel =	192,613
				ohne VI =	192,633.

[1]) Dissertation. Erlangen 1911.

Der Mittelwert 192,6 ist niedriger als der aller Bestimmungen[1]), die jemals bekannt geworden sind, und machte die mir übertragene Neubestimmung nötig.

Ich werde auf den Hoyermannschen Wert am Schlusse meiner Arbeit noch näher eingehen.

Wahl der zu analysierenden Verbindung.

Vier wesentliche Erfordernisse sind für Atomgewichtsbestimmungen notwendig: erstens muß eine passende Verbindung gefunden werden, die man vollkommen rein herstellen kann; zweitens darf diese Verbindung neben dem zu untersuchenden Element nur Elemente mit durchaus bekannten Atomgewichten enthalten; drittens muß die Valenz der Elemente in der Verbindung wohl definiert sein, und viertens muß die ausgewählte Verbindung für die Analyse geeignet sein.

Diesen Bedingungen schien mir von allen Iridiumsalzen am besten das Ammoniumhexachloroirideat zu entsprechen.

Deshalb und um gleichzeitig Hoyermanns Bestimmungen kontrollieren zu können, benützte auch ich es zur Atomgewichtsbestimmung. Nach langwierigen Vorbereitungen erhielt ich es absolut rein. Wie gefordert, enthält die Verbindung nur Elemente mit genau bekannten Atomgewichten.

Die Wahl der zu analysierenden Substanz fiel, abgesehen von den eben angeführten Gründen, auch noch deshalb auf das Ammoniumsalz, weil seine Eigenschaften und seine qualitative und quantitative Zusammensetzung in den letzten Jahren hier wiederholt eingehend studiert wurden.

Auch ist das Salz zur Ausführung einer genauen Analyse besonders gut geeignet: es hinterläßt beim Glühen im Wasserstoffstrome metallisches Iridium, das als solches zur Wägung gebracht werden kann. Außerdem ist das Ammoniumsalz sehr leicht trocken zu erhalten im Gegensatz zu allen anderen Alkalihexachloroirideaten, welche, wie A. Gutbier gezeigt hat, die unangenehme Eigenschaft besitzen, Spuren von Wasser äußerst hartnäckig zurückzuhalten, selbst wenn die Salze, zu einem außerordentlich feinem Pulver zerrieben, tage- und wochenlang im evakuierten Exsikkator aufbewahrt werden. Diese Spur von Wasser wird von den gepulverten Substanzen

[1]) Fr. Holzmann, Dissertation. Erlangen 1912.

erst abgegeben, wenn man die Produkte bis auf die Zersetzungstemperatur erhitzt. K. Seubert hat aus diesem Grund Kaliumhexachloroirideat, das ihm zur Atomgewichtsbestimmung diente, im Chlorstrom erhitzt.

Reindarstellung der Materialien.

Alle Glasgefäße, die zur Verwendung kamen, wurden, obwohl zu gleichen Zwecken und zwar ausschließlich nur zu diesen schon seit Jahren im Gebrauch, erneut in der bekannten Art und Weise gereinigt.

Wasser. Viel Zeit nahm die Reinigung des Wassers in Anspruch. Ich ließ das gewöhnliche vom Laboratorium gelieferte destillierte Wasser in einem geräumigen, geschlossenen Glasgefäß, das schon seit Jahren ausschließlich zu diesem Zwecke benutzt wird, vierzehn Tage unter häufigem Umschütteln über reinstem Kalk[1]) stehen. Dieses Wasser wurde aus einem Richards-Destillationskolben mit Hilfe eines Quarzkühlrohres destilliert. Das erste und letzte Drittel des Destillats wurde nicht verwendet, nur das zweite Drittel wurde nach Richards in Erlenmeyer-Kolben mit eingeriebenen Glasstopfen aufgefangen. Der Mittellauf wurde darauf unter Zusatz von etwas alkalischem Permanganat nochmals fraktioniert destilliert und das jetzt erhaltene Wasser vor seiner Verwendung abermals einer fraktionierten Destillation, und zwar über wenig primärem Kaliumsulfat, unterworfen. Eine größere Probe, 150 ccm, des Wassers hinterließ beim schnellen Abdampfen in einer gewogenen Platinschale nicht den geringsten Rückstand.

Salzsäure. Zur Reindarstellung der Salzsäure wurde mir ein schon zweimal destilliertes Präparat zur Verfügung gestellt. Es wurde aus einer gläsernen Retorte fraktioniert destilliert und erwies sich bei der Prüfung des Mittellaufs als außerordentlich rein und vollkommen frei von Arsen. Trotzdem destillierte ich die Säure kurz vor der Verwendung nochmals unter Verwerfung des Vor- und Nachlaufs.

Natriumchlorid. Das von C. A. F. Kahlbaum-Berlin gelieferte vorzügliche Handelsprodukt wurde aus konzentrierter wässeriger Lösung durch Chlorwasserstoffgas, das ich aus

---

[1]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

konzentrierter Salzsäure und destillierter Schwefelsäure bereitete, dreimal nacheinander gefällt. Die Abscheidung wurde auf einem Platinkonus gesammelt, durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mehrmals mit geringen Mengen eiskalten Wassers ausgewaschen. Das jetzt schon fast reine Salz wurde hierauf durch achtmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Störung der Kristallisation weiter gereinigt. Die zuletzt erhaltenen kleinen Kristalle wurden durch Abschleudern in der Zentrifuge von anhaftender Feuchtigkeit befreit und zunächst im Exsikkator über Calciumchlorid aufgehoben. Nach einigen Tagen wurde das Präparat in einer geräumigen Platinschale in den Porzellantrockenschrank gebracht, dort erst bei niedriger, dann bei allmählich gesteigerter Temperatur getrocknet und von Zeit zu Zeit nach dem Abkühlen mit einem Achatpistill fein zerrieben. Zum Schlusse wurde es wieder im Exsikkator über Calciumchlorid bis zum Gebrauch aufbewahrt.

Die Prüfung dieses Präparats ergab, daß es sehr rein war und keine Stoffe enthielt, die irgendwie störend auf die Darstellung meines Analysenmaterials hätten einwirken können.

Ammoniumchlorid. Das zur Bereitung der Analysensubstanz benötigte Ammoniumchlorid wurde in folgender Weise nach einer Vorschrift von Stas chemisch rein erhalten: Fünf Liter einer bei Siedehitze gesättigten Lösung des schon durch einmaliges Umkristallisieren gereinigten von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogenen Handelsprodukts wurden mit 500 ccm reinster Salpetersäure (D = 1,40) versetzt und mit dieser so lange im Sieden erhalten, bis die Chlorentwicklung beendigt war. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Salzmasse wurde durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit, in reinem Wasser gelöst und nach Zusatz von 50 ccm Salpetersäure wieder bis zur Beendigung der Chlorentwicklung gekocht. Das beim Erkalten ausfallende Salz wurde wiederum abgeschleudert, in heißem Wasser gelöst, durch schnelles Abkühlen unter anhaltendem Umrühren wieder ausgeschieden und von der Mutterlauge in der Zentrifuge befreit. Dieser Prozeß wurde noch mehrmals in gleicher Weise wiederholt. Das dann getrocknete Salz stellte ein lockeres schneeweißes Pulver dar, das sich in Wasser vollständig klar löste.

Etwa 200 g des so vorbereiteten Materials wurden jetzt in einem großen, ganz aus eisenfreiem Platin bestehenden Apparat der Sublimation unterworfen. Dabei blieb, nach Beendigung dieser letztgenannten Operation, keine wahrnehmbare Menge an fixen Bestandteilen zurück. Beim Erhitzen in einer blank polierten Platinschale verflüchtigte sich das Ammoniumchlorid, ohne die geringste Bräunung zu zeigen und ohne die Spur eines Rückstandes zu hinterlassen.

Reindarstellung des Analysenmaterials.

Nach diesen vorbereitenden Arbeiten, die sehr viel Zeit in Anspruch nahmen, schritt ich zur Aufschließung des Iridiums und zur Herstellung der Analysensubstanz.

Die älteste Methode der Aufschließung des Iridiums, durch Schmelzen mit Salpeter, rührt von Vauquelin her. Einer anderen Methode, nämlich des Schmelzens mit Ätzkali, hat sich Wollaston[1]) bedient; diese bezeichnet Claus[2]) als „minder zweckmäßig als die erste".

Claus selbst schreibt: „aber beide Methoden vereint, nämlich das Erz mit Ätzkali und Salpeter zugleich, im Verhältnis von einem Teile des ersteren mit zwei Teilen des anderen gegen ein Teil Erz, haben mir stets die besten Dienste geleistet." Er gibt aber auch zu, daß „die Methode von Wöhler, darin bestehend, das fein gepulverte Erz mit Natriumchlorid zu mischen und in Röhren beim angehenden Glühen mit feuchtem Chlorgas zu behandeln" die ausgezeichnetste wäre, „wenn nicht das vorher zu unternehmende Pulvern des Erzes eine penible, zeitraubende Arbeit wäre. Für pulverförmige Rückstände ist sie unstreitig die beste und empfehlenswerteste Methode".

Berzelius schloß das Metall durch Zusammenschmelzen mit Natriumchlorid in einem Strom von Chlorgas auf, und Seubert gelang es, nach diesem Verfahren 75 g reines Iridium, mit 240 g trockenen reinen Chlornatriums innig gemengt, in einer Operation in lösliches Natriumhexachloroirideat überzuführen.

---

[1]) Phil. Trans. 1804, 4, 19.

[2]) J. prakt. Chem. 85 (1862), 143.

Ich bediente mich des gleichen Verfahrens und werde meine Arbeitsmethode weiter unten noch ausführlich beschreiben. Zuvor aber will ich nicht verabsäumen, mit einigen Worten meines Ausgangsmaterials, des Iridiums, zu gedenken.

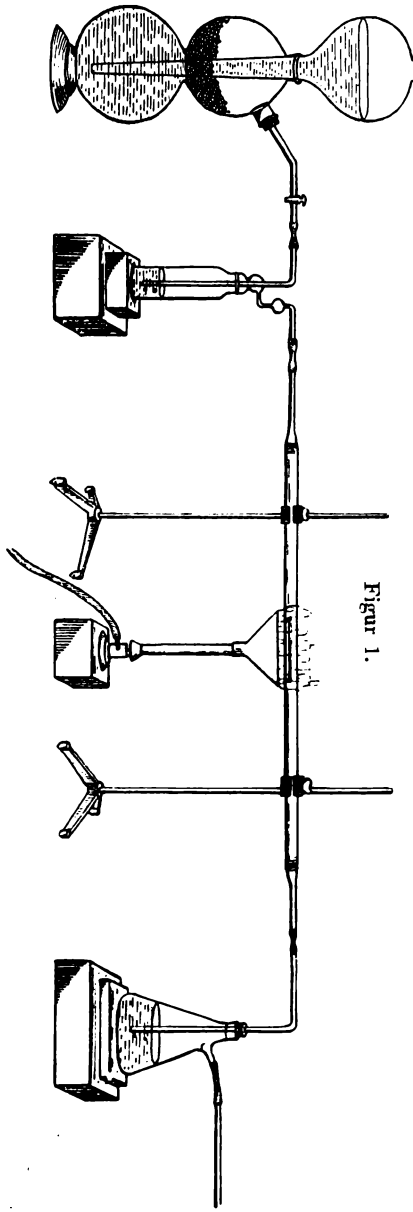
Das pulverförmige Metall, das mir zur Verarbeitung übergeben wurde, war dasjenige, das Hoyermann zu seiner Arbeit benutzt und dann sorgfältig regeneriert hatte. Es erscheint angemessen, kurz auf die Vorgeschichte dieser Probe von Iridium einzugehen.

Das Metall, welches Hoyermann verarbeitete, setzte sich aus zwei von W. C. Heraeus in Hanau bezogenen und in der Fabrik nach geheim zu haltendem Verfahren in ausgezeichneter Weise gereinigten Proben zusammen, von denen die erste 72 g, die zweite 70 g wog.

Die erste Probe wurde aufgeschlossen und in Ammoniumhexachloroirideat verwandelt, das mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert und durch Zersetzen mittels Chlor in Wasserstoffiridechlorid übergeführt wurde. Aus der salzsauren Lösung des letztgenannten Produkts wurde durch wenig überschüssiges Ammoniumchlorid erneut Ammoniumhexachloroirideat gefällt, das man durch Kristallisation aus verdünnter Salzsäure reinigte. Das Chlorosalz wurde bei 105° getrocknet und in großen Porzellanschiffchen im Wasserstrome reduziert. Dieses Metall wurde zu verschiedenen anderen Versuchen gebraucht und in einzelnen kleinen Anteilen immer wieder über Wasserstoffiridechlorid und Ammoniumhexachloroirideat gereinigt. Als die gesamten einzelnen Teile des Präparats vereinigt und einer exakten Analyse unterzogen wurden, erkannte Hoyermann, daß dieses Material nach allen jenen Reinigungen frei von fremden Metall war.

Die zweite Probe war hervorragend rein geliefert worden. Trotz zahlreicher, mühevoller Analysen konnte darin eine Verunreinigung durch fremde Metalle schon von vornherein nicht nachgewiesen werden.

Die beiden Metallproben wurden nun getrennt aufgeschlossen und in Ammoniumhexachloroirideat übergeführt; dieses Salz wurde aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert und zwar das aus der ersten Probe gewonnene sechsmal, das aus dem zweiten Material erhaltene fünfmal. Die Analysen der beiden Produkte



Figur 1.

lieferten übereinstimmende Zahlen. Nach Beendigung seiner Arbeit führte Hoyermann das gesamte Material, das nun unbedenklich gereinigt werden konnte, in Iridium, das Metall in Ammoniumhexachloroirideat, dieses in Iridechlorid, das Chlorid abermals in Ammoniumhexachloroirideat über und reduzierte schließlich das letztere durch Wasserstoff zu Iridium.

Auf diese Weise waren 60 g chemisch reines Iridium in feinstverteilter Form zurückgewonnen worden, und dieses Material wurde mir zur Verfügung gestellt.

Durch nebenstehende Zeichnung (Figur 1) soll der Apparat, der mir zur Aufschließung des Iridiums diente, veranschaulicht werden.

In einem Kippschen Apparate wurde Chlor aus Chlorkalk und Salzsäure entwickelt. Das Gas trat durch eine mit destillierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und gelangte in

die Glasröhre, die an den beiden Enden mit Glasschliffen versehen war, und damit zur Substanzmischung.

Die Verwendung eines Glasrohrs ist dem Verfahren Seuberts, der mit zwei miteinander verbundenen Glaskölbchen arbeitete, vorzuziehen, da man das Fortschreiten und die Beendigung des Prozesses viel besser beobachten kann und auch nicht gar so sehr von der Zerbrechlichkeit des Apparats bedroht ist.

Das beim Aufschließungsprozeß nicht absorbierte Chlor mußte, aus dem Glasrohre austretend, noch eine Waschflasche passieren, die Natronlauge enthielt, wodurch etwa flüchtige Iridiumverbindungen quantitativ zurückgehalten wurden.

Was nun die Ausführung der Operation anbetrifft, so wurde das chemisch reine pulverförmige Iridium mit dem reinen Natriumchlorid in einem Achatmörser im Verhältnis 1 : 3 innig verrieben. Frühere Versuche hatten gezeigt, daß es nur vorteilhaft ist, das Gemisch der beiden Substanzen in diesem Verhältnis anzuwenden.

Das innig verriebene Gemenge wurde in ein großes Meißner Porzellanschiffchen gebracht und dieses dann in das schwer schmelzbare Glasrohr eingeschoben. Hierauf wurde das trockene Chlor in langsamem Strom durch das Rohr geschickt und das Schiffchen, sobald der ganze Apparat mit Chlor gefüllt war, vorsichtig erhitzt. Nach und nach wurde die Hitze gesteigert, und wenn schließlich die volle Flamme eines mit Schwalbenschwanzaufsatz versehenenen Teklubrenners einige Zeit gewirkt hatte, konnte man bemerken, daß das anfangs hellgraue Gemenge ganz dunkel wurde, langsam zusammensinterte und schließlich zusammenschmolz.

An den Wandungen der Röhre setzte sich fast unmittelbar über dem Schiffchen ein rotbraunes, etwas weiter gegen den hinteren Schliff zu ein grünes Sublimat ab, ein Gemisch von niederen und höheren Chloriden des Iridiums.

Offenbar hatte der Chlorstrom auch flüchtige Iridiumchlorverbindungen mitgerissen, da sich die vorgelegte Natronlauge färbte. Sie machte ein merkwürdiges Farbenspiel durch: die zuerst farblose Flüssigkeit färbte sich allmählich gelb, dann schlug ihre Farbe langsam in Rot und schließlich in Grün um.

Die dunkelrotbraune Schmelze hatte sich während des Erkaltens im Chlorstrom zusammengezogen und war deshalb in

Stücke zerrissen, so daß sie ganz leicht aus dem Schiffchen herausgebracht werden konnte.

Schnell lösten sich die Massen in Wasser; ich setzte jedoch dem Lösungsmittel noch einige Tropfen Salzsäure zu, um die leichte Zersetzlichkeit der rein wässerigen Lösungen auszuschalten. Zuletzt wurde die Flüssigkeit von den geringen Mengen nicht aufgeschlossenen Iridiums abfiltriert. Die Lösungen, die nunmehr das reine Natriumhexachloroirideat enthielten, besaßen eine prächtig purpurrote Farbe, die für Iridiumverbindungen außerordentlich charakteristisch ist.

Es galt jetzt, das Natriumsalz in die Ammoniumverbindung, die als Analysensubstanz verwendet werden sollte, überzuführen. Wie ich diese Umsetzung bewerkstelligte, will ich im folgenden kurz mitteilen.

Es ist eine allgemein beobachtete Tatsache, daß die Chlorosalze des Natriums sich von allen anderen Alkalichloroverbindungen durch größere Löslichkeit unterscheiden derart, daß sie dadurch in charakteristischer Weise ausgezeichnet sind. Diese Tatsache tritt besonders scharf bei den Verbindungen der Platinmetalle und somit auch beim Iridium zutage und erleichtert nicht allein die Abscheidung, sondern auch die Reinigung der neu sich ausscheidenden Produkte.

Die filtrierten Lösungen des Natriumhexachloroirideats waren absichtlich sehr stark verdünnt worden; sie mußten aber, wie eine Probe zeigte, wieder ein wenig konzentriert werden, damit überhaupt eine Abscheidung des Ammoniumsalzes stattfand. Ich verfuhr so, daß ich die Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig etwas einengte, bis eine von Zeit zu Zeit entnommene Probe mit einer verdünnten Lösung des reinen Ammoniumchlorids unter Abscheidung eines kristallinischen Niederschlags reagierte. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde die Lösung abgekühlt. Dann leitete man einige Blasen von reinem, trocknem Chlor hindurch und vollzog jetzt die Umsetzung mit dem Ammoniumchlorid.

Ich ließ die beiden Lösungen in dem bereits von anderer Seite beschriebenen Apparat[1]) aufeinander wirken: Ein Erlenmeyer-Kolben trug einen eingeschliffenen glockenförmigen Glasstopfen,

[1]) Vgl. die Abbildung bei D. Hoyermann, Sitzungsber. der phys.-med. Soz. in Erlangen 42 (1910), 285.

durch den ein mit einem Glashahn verschließbares Einleitungsrohr für Chlorgas nahezu bis auf den Boden des Kolbens reichte; außer diesem ging noch ein zweites Glasrohr durch den Stopfen, das oben ein mit Glashahn versehenes Gefäß zur Aufnahme der Ammoniumchloridlösung trug.

In den Kolben wurden jedesmal 50—60 ccm meiner Natriumsalzlösung gebracht und dann durch das Gasleitungsrohr einige Blasen Chlor, das vorher mit Wasser gewaschen und durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet wurde, durch die Lösung geschickt. Etwas Chlorgas ist zur Oxydation etwa gebildeter Chlorverbindungen nötig. Zuviel Chlor würde aber der Bildung des Ammoniumsalzes gerade entgegen wirken, denn auf der Zersetzung des Ammoniumhexachloroirideats durch Chlor beruht ja bekanntlich die oben schon erwähnte Darstellung des Iridechlorids, $IrCl_4$, bezw. Wasserstoffiridechlorids, H_2IrCl_6 nach dem Verfahren von Vauquelin[1]).

Nachdem ich nur einige wenige Blasen von Chlor eingeleitet und die Flüssigkeit kräftig geschüttelt hatte, ließ ich unter fortwährender Bewegung des Gefäßes sehr langsam aus dem Trichterrohre die Ammoniumchloridlösung zutropfen. Bald nach den ersten Tropfen schieden sich kleine schwarze, glitzernde Kriställchen ab, die anfangs auf der Flüssigkeit schwammen, dann aber, als ihre Menge sich vermehrte, sich am Boden des Kolbens ansammelten.

Mit der Abscheidung des kristallinischen Niederschlags veränderte die Lösung ihre Farbe, sie wurde nach und nach heller. Durch diese Farbenveränderung läßt sich der Ausfällungsprozeß und sein Fortschritt bequem verfolgen.

Das Reaktionsprodukt ist, wie erwähnt und bereits seit langem bekannt, immer kristallinisch. Infolge dieser schätzenswerten Eigenschaft läßt es sich bequem dekantieren, filtrieren und durch Auswaschen reinigen.

Ich habe oben schon darauf hingewiesen, daß Hoyermann sein Analysenmaterial durch Umkristallisieren aus ver-

[1]) Bei dem ersten Umsetzungsversuche hatte ich versehentlich zu viel Chlor in die Flüssigkeit eingeleitet. Das Resultat war nicht anders, als vorauszusehen war, denn ich erhielt nur eine ganz geringe Ausbeute an Ammoniumsalz, nebenbei konnte ich auch an kleinen Gasbläschen die Bildung von Chlorstickstoff wahrnehmen, von dessen Auftreten die Zersetzung des Ammoniumsalzes immer begleitet ist.

dünnter Salzsäure, der immer einige Blasen von Chlor zugeführt wurden, gereinigt hat. Abweichend davon, habe ich aus Gründen, die ich später bei der Besprechung meiner Analysenresultate noch ausführlich angeben werde, auf das Umkristallisieren meiner Analysensubstanz verzichtet.

Es handelte sich nun für mich darum, ein Mittel ausfindig zu machen, mit dem ich meine Analysensubstanz durch Dekantieren und Auswaschen reinigen konnte, ohne das gesamte Material zu verlieren. Reines Wasser konnte nicht, wenigstens nicht durchgängig, als Waschmittel benutzt werden, denn das Ammoniumsalz ist in Wasser relativ leicht löslich. Vauquelin[1]) berichtet, daß sich 1 Teil der Verbindung schon in 20 Teilen Wasser löse; nach Rimbach und Korten[2]) ist die Löslichkeit allerdings geringer und beträgt bei 14,4° für 100 Teile Wasser 0,699 Teile Ammoniumhexachloroirideat; mit der Temperatur des Wassers steigt die Löslichkeit proportional. Aber aus einem anderen Grunde wurde die Benützung von Wasser von vornherein verboten. Die im Erlanger Laboratorium ausgeführten Untersuchungen haben nämlich die für meine Aufgabe sehr bedeutungsvolle Tatsache gelehrt, daß kein Alkalihalogenosalz der Platinmetalle gegen Wasser beständig ist. Schon nach kurzer Zeit beginnt die schädliche Wirkung des Wassers und führt bald zu einer weitgehenden Zersetzung der Verbindung.

Auch bei der vorliegenden Substanz ist eine derartige Zersetzung, die sich bei der mikroskopischen Betrachtung leicht durch hellere Färbung erkennen läßt, von D. Hoyermann bereits beobachtet worden.

Infolgedessen entschloß ich mich, als Waschmittel verdünnte Salzsäure zu benutzen, die keine, bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens sicher keine, zerstörenden, sondern nur reinigende Wirkungen auf das Analysenprodukt ausübt. Ich dekantierte also zunächst die über den Kristallen stehende Mutterlauge ab und ersetzte sie durch verdünnte Salzsäure, die dann mehrmals erneuert wurde. Durch kräftiges Schütteln des Kolbens wurde dabei für eine innige Berührung der winzig kleinen Kriställchen mit diesem Reinigungsmittel gesorgt. Schon nach ganz kurzer Zeit begann die verdünnte Salz-

[1]) Ann. Chim. 85 (1813), 228 und 234.
[2]) Z. anorg. Chem. 1907, 406.

säure auch ihre lösenden Wirkungen gegenüber der Substanz zu entfalten. Ich legte auf die dadurch eintretenden Verluste allerdings keinen Wert.

Nach ausgiebiger Dekantation wurden die einzelnen Fällungen auf kleine Filter gebracht und auf diesen zunächst noch dreimal mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Dann fügte ich dem Waschmittel nach und nach kleine Mengen von reinstem Alkohol zu, der über chemisch reinem Kalk langsam abdestilliert worden war, bis die Salzsäure schließlich 50% Alkohol enthielt.

Daß Hand in Hand mit diesem Reinigungsprozeß eine sehr sorgfältige Prüfung der Filtrate auf den langsam verschwindenden Natriumgehalt ging, braucht kaum besonders betont zu werden.

Das schließlich erhaltene reine Analysenprodukt — ich gewann im ganzen für die Atomgewichtsbestimmungen 7 g Ammoniumhexachloroirideat statt der 137 g, die man der Berechnung nach aus 60 g Iridium erhalten könnte! — bestand aus winzigen tiefdunkeln Kristallen, die sich unter dem Mikroskope als reguläre Oktaeder zu erkennen gaben und das Licht mit roter Farbe durchließen.

Eine eingehende Besprechung des Reinheitsgrades meiner Analysensubstanz kann ich erst später geben, wenn ich die Resultate selbst mitgeteilt habe.

Wage und Wägungsmethode.

Die Wage, die mir zu den Atomgewichtsbestimmungen zur Verfügung stand, war neu angeschafft und von Paul Bunge in Hamburg bezogen worden. Sie ist eine kurzarmige Wage und zeigt bei einer Belastung von 40 g noch 0,02 mg mit unbedingter Sicherheit an.

Die Ablesung erfolgt mittels einer Fernrohreinrichtung.

Das Instrument steht in einem Zimmer für sich und ist ausschließlich für die Atomgewichtsbestimmungen reserviert.

Der Gewichtssatz ist ebenfalls von Bunge geliefert worden und mit Gold plattiert. Auch er dient keinen anderen Zwecken. Er ist von D. Hoyermann nach der Methode von Richards geeicht worden.

Die Wägungen selbst wurden nach der Schwingungsmethode und durch Substitution ausgeführt.

Als Tara dienten Gefäße von gleichem Material, die man mit Hilfe von Platinschnitzeln austarierte.

Die zu wägenden Gegenstände wurden immer zwei Stunden neben der Wage stehen gelassen, und jede Wägung wurde doppelt ausgeführt.

Ausführung der Analysen.

Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen diente das Verfahren und der Apparat, die sich zu ähnlichen Untersuchungen im Erlanger Laboratorium schon seit Jahren bewährt haben.

Das Prinzip der Analyse ist folgendes: die Substanz im heißen Wasserstoffstrom zu zersetzen, dann durch Wasserstoff vollständig zu reduzieren und den zurückbleibenden Iridiumschwamm unter absolut sauerstoffreiem Kohlendioxyd der Abkühlung zu überlassen.

Es kann nicht geleugnet werden, daß dieses Verfahren auf den ersten Blick denkbar einfach erscheint, und als sicher muß betont werden, daß es Fehlerquellen absolut ausschließt. Diese Methode stellt für die Atomgewichtsbestimmungen sicher einen jener idealen Fälle dar, in denen die Analysensubstanz in einem und demselben Gefäße gewogen und umgesetzt wird, und in denen auch das Reaktionsprodukt im gleichen Gefäße zur Schlußwägung gelangt. Daß trotzdem dieser so einfach erscheinende Analysengang große Schwierigkeiten in sich birgt, wird man aus der Schilderung, die ich jetzt von der Durchführung der Analysen gebe, ersehen.

Als Aufnahmegefäße für die Analysensubstanz dienten große und weite Schiffchen aus Meißner Porzellan, wie sie eigens für das Erlanger Laboratorium angefertigt worden sind.

Alle Schiffchen, mit denen Wägungen ausgeführt worden sind, sind durch Behandeln mit Wasser und Säuren vollständig gereinigt worden.

Zuerst wurden sie mit destilliertem Wasser, dann der Reihe nach mit Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser und zuletzt wieder mit Wasser je drei bis vier Stunden lang ausgekocht.

Nach dieser Reinigung mußten die sorgfältig getrockneten Schiffchen auf konstantes Gewicht gebracht werden. Zu diesem

Zweck wurde jedes Schiffchen vor dem Gebläse zuerst zehn bis zwölf Stunden geglüht, dann zu wiederholten Malen je drei bis vier Stunden wiederum geglüht, bis es auf einer zu quantitativen Arbeiten dienenden Wage konstantes Gewicht zeigte. Hierauf wurde es in dem Rohr eines Verbrennungsofens mehrmals je vier bis fünf Stunden lang erhitzt, während ein durch konzentrierte Schwefelsäure und durch Chlorcalcium getrockneter Luftstrom durch das Rohr geleitet wurde. Dies geschah so oft, bis drei aufeinanderfolgende Wägungen auf der zu den Atomgewichtsbestimmungen reservierten Wage Gewichtskonstanz anzeigten.

Zur Aufbewahrung der Schiffchen dienten die bekannten Glasröhren, die etwas größer als das Schiffchen selbst und an beiden Enden mit eingeschliffenem Glasstopfen versehen sind.

In die so vorbereiteten Schiffchen wurde eine mir angemessen erscheinende Menge der Analysensubstanz eingetragen.

Die Hauptschwierigkeit, die die Verwendung des Ammoniumhexachloroirideats als Analysenmaterial für eine Atomgewichtsbestimmung mit sich bringt, und die auch meinen Vorgänger Hoyermann beinahe zum Abbruch seiner Versuche veranlaßt hätte, ist die Tatsache, daß die Zersetzung der Substanz im heißen Wasserstoffstrome ziemlich unruhig verläuft. Ähnliche Beobachtungen hatten schon A. Gutbier und seine Mitarbeiter bei der Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums gemacht, und sie hatten dabei ebenso wie später Hoyermann Mittel und Wege kennen gelernt, um besonders das lästige Stäuben des Materials zu verhindern.

Haupterfordernis ist zunächst, daß die Substanz vor dem Einfüllen so fein als nur irgend möglich gepulvert wird.

Es ist dies leichter gesagt als getan, denn die so winzig kleinen Kriställchen des Ammoniumhexachloroirideats lassen sich infolge ihrer relativ großen Härte nur sehr schwer wirklich zu einem allerfeinsten Pulver zerreiben. Hoyermann erkannte denn auch schon, daß das feine Pulvern allein noch nicht sehr viel hilft.

Er beobachtete weiterhin, daß das Stäuben des Materials immer an der dem Gasstrome abgewandten, also am hintersten Teile des Schiffchens sich befindenden Substanzmenge auftritt, und zwar immer dann, wenn die letzten größeren Reste des

Ammoniumchlorids, das sich auf die noch unzersetzten Teile des Analysenmaterials ziemlich fest auflagert, durch fortschreitendes Erhitzen aus dem Schiffchen vertrieben werden müssen. So kam er auf den Gedanken, das Schiffchen nur bis etwa zu drei Vierteln seiner Länge mit Substanz anzufüllen, den übrigen vom Wasserstoffstrome zuletzt bestrichenen Teil aber ganz frei zu lassen. Dieser kleine Kunstgriff bewährte sich denn auch bei seinen Analysen ganz vortrefflich.

Ich ging noch einen Schritt weiter. Ich ließ nicht allein das letzte Viertel, sondern auch das erste Viertel des Schiffchens frei vom Analysenmaterial und drückte die so fein als möglich verriebene Substanz mit Hilfe eines langen, dünnen Platinspatels fest im Schiffchen sargförmig zusammen. Die Analysen, bei denen dieses Verfahren eingeschlagen worden war, ließen sich denn nun auch ohne Unfall und Störung glatt zu Ende führen.

Noch eine Änderung gegenüber der Hoyermannschen Versuchsordnung wurde getroffen.

Bei den Untersuchungen Hoyermanns wurde als Heizvorrichtung für das Erhitzen des Gasstroms ein elektrischer Ofen verwendet. Wenn auch nicht geleugnet werden kann, daß eine solche Heizvorrichtung den modernen Einrichtungen unserer Laboratorien entspricht, so darf damit noch keineswegs behauptet werden, daß sie sich auch für eine Atomgewichtsbestimmung eignet. Hat doch A. Gutbier bei der Revision des Atomgewichts von Wismut seine Zuflucht zur alten Berzelius-Lampe genommen, als alle modernen Heizapparate versagten.

Das Angenehme, was der elektrisch heizbare Ofen in der Form, wie ihn Hoyermann verwenden konnte, nämlich als Heraeusscher Verbrennungsofen bietet, ist die relativ leichte Erreichbarkeit hoher Temperatur. Das Unangenehme besteht für die subtilen Analysen bei Atomgewichtsbestimmungen darin, daß eine schnelle Verlegung der Temperatur an verschiedene Stellen des elektrischen Ofens ebenso unmöglich ist wie die so oft sich als nötig erweisende sofortige Entfernung der Heizquelle.

Wegen dieser Übelstände wurde bei unsern Versuchen der elektrische Ofen nicht mehr verwendet, sondern es wurde wieder zu den Gasbrennern zurückgegriffen.

Die Substanz mußte natürlich getrocknet werden. Eine größere Versuchsreihe Hoyermanns hatte gezeigt, daß als Temperatur für diesen Trockenprozeß am vorteilhaftesten 120° gewählt werden. Infolgedessen hielt auch ich beim Trocknen der Substanz an dieser Temperatur fest.

Das mit dem Analysenmaterial gefüllte Schiffchen wurde im Porzellantrockenschrank immer von früh 8 Uhr bis abends 5 Uhr belassen. Nach 12—14 Tagen, je nach der Menge der angewandten Substanz, zeigte sich dann endlich Gewichtskonstanz. Jetzt konnte ich mit der Analyse beginnen.

Der Apparat, den ich zu diesen Bestimmungen benutzte, ist in der beigegebenen Tafelfigur veranschaulicht; es genügt, ihn mit wenigen Worten zu schildern.

In dem Kippschen Apparate *A* wurde Wasserstoffgas entwickelt, in dem anderen *B* Kohlendioxyd. Jedes dieser Gase hatte drei Waschflaschen (*a*, *b* und *c* bezw. *d*, *e* und *f*) zu passieren, die mit verschiedenen Flüssigkeiten beschickt waren. Diese Waschflaschen schließen sich an die beiden Schenkel eines ⊔-Rohres an, die mit Glashähnen (H_1 und H_2) versehen sind. Das durch die Apparatur zu schickende Gas hatte nun weiter eine Reihe von Reinigungsapparaten zu durchströmen. Zunächst trat es durch eine mit Kupferspiralen gefüllte, auf dem kleinen Verbrennungsofen (*g*) zur Rotglut erhitzte Verbrennungsröhre in zwei mit Palladiumasbest gefüllte Kugelröhren (*i* und *k*) ein. Mit diesen Kugeln ist ein Chlorcalciumrohr (*l*) verbunden, das sich dann an eine mit sorgfältig gereinigtem Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre (*m*) anschließt. Zwischen diesen beiden befindet sich abermals ein Glashahn (H_3). Erst jetzt, nachdem es all diese Reinigungsapparate passiert hat, gelangt das Gas in das Reduktionsrohr (*C*). Ein Chlorcalciumrohr (*n*) und eine mit konzentrierter reiner Schwefelsäure beschickte Waschflasche, die beide mit einem Glashahn (H_4 und H_5) versehen sind, schließen den Apparat ab. Von der letzten Waschflasche aus wurde das Gas durch ein Glasrohr in den Abzug geleitet.

Alle Verbindungen des Apparates sind durch Glasschliffe hergestellt, und die Apparatur selbst schloß, wovon man sich vor jedem Versuche überzeugte, luftdicht.

Durch entsprechende Stellung der Hähne H_1 und H_2 konnten die Gase je nach Bedarf gewechselt und durch den Hahn H_5 in ihrer Stärke reguliert werden.

Wasserstoff wurde aus chemisch reinem, arsenfreiem, vor der Verwendung platiniertem Zink und destillierter und entsprechend verdünnter Schwefelsäure entwickelt; Kohlendioxyd gewann ich aus reinster Salzsäure und ausgekochtem Marmor. Der Wasserstoff wurde zunächst durch eine Lösung von Kaliumpermanganat und dann durch Silbernitratlösung, das Kohlendioxyd durch Natriumbikarkonatlösung geleitet.

Nach dem Passieren der genannten Flüssigkeiten traten dann beide Gase durch destillierte Schwefelsäure in das Verbrennungsrohr ein. Hier befanden sich Kupferspiralen, die vorher vor dem Gebläse ausgeglüht und im Wasserstoffstrom wieder reduziert worden waren. Durch diese Spiralen sowie durch den Palladiumasbest in den Kugelröhren wurden die letzten Reste von Sauerstoff aus den Gasen entfernt.

Durch das Calciumchlorid und das Phosphorpentoxyd wurden die letzten Spuren von Feuchtigkeit festgehalten: so gelangte absolut sauerstoffreies und trocknes Gas über die Substanz.

Der Analysengang gestaltete sich folgendermaßen:

Ich brachte das Schiffchen mit Substanz in das Glasrohr C und überzeugte mich dann davon, daß die ganze Apparatur luftdicht schloß. Dies sah man sehr leicht; mit Ausnahme des letzten Glashahnes H_5 wurden alle Hähne geöffnet, es durften dann, wenn die Glasschliffe dicht ineinander paßten, in den Waschflaschen keine Gasbläschen mehr aufsteigen. Zuerst verdrängte ich dann die in dem Apparat befindliche Luft durch Kohlendioxyd, das immer am Anfang einer Reduktion durch den Apparat geleitet wurde, darauf schloß ich den Hahn H_2 und ließ durch Öffnen des Hahnes H_1 Wasserstoffgas durch den Apparat streichen, bis das Kohlendioxyd vollständig durch Wasserstoff ersetzt war.

Sobald dies der Fall war, wurde die Verbrennungsröhre mit den Kupferspiralen auf dem kleinen Verbrennungsofen bis zur eben beginnenden Rotglut erhitzt.

Darauf wurde das Rohr C vor der Stelle, an der das Schiffchen lag, zunächst schwach und später stärker erwärmt

und die Zersetzung des Ammoniumhexachloroirideats mit Hilfe des heißen Gasstroms eingeleitet.

Es ist oben schon erwähnt worden, daß die Zersetzung der Substanz den weitaus schwierigsten Teil meiner Aufgabe bildete Der Prozeß erforderte die gespannteste Aufmerksamkeit, weil die Zersetzung der Analysensubstanz äußerst langsam und ausschließlich durch den heißen Gasstrom bewirkt werden, andererseits ein Zurücksublimieren des Ammoniumchlorids verhindert werden muß.

Das sich im Verlaufe der Zersetzung ablagernde Ammoniumchlorid hilft zur regelmäßigen Zersetzung mit, indem es als schützende Decke ein plötzliches Zerstäuben des Materials verhinderte.

Um die letzten dem so fein verteilten Iridiumschwamm hartnäckig anhaftenden Spuren von Ammoniumchlorid zu vertreiben, habe ich das reduzierte Metall vorsichtig direkt erhitzt und den Gasstrom, der bei der Zersetzung selbst natürlich sehr langsam war, um ein geringes verstärkt.

Wenn nach diesem Erhitzen das Iridium frei von Ammoniumchlorid war, trieb ich das Sublimat durch vorsichtiges Erhitzen mit einem Mikrobrenner im Wasserstoffstrom weit von dem Schiffchen fort, um ein Zurücksublimieren in das Metall zu verhindern.

Das reduzierte Iridium lag anfangs wie ein dunkles Band in dem Schiffchen, als aber länger und stärker erhitzt wurde, zog sich das Metall immer mehr zusammen, bis es dann am Schluß wie ein zerrissener Faden zurückblieb, netzartig und von grauer Farbe.

Nach der Reduktion ließ ich das Schiffchen im Wasserstoffstrom erkalten und vertrieb dann dieses Gas durch Kohlendioxyd aus dem Apparat.

Das Schiffchen wurde aus dem Rohr genommen, aber noch nicht gewogen. Das Rohr wurde von Sublimat gereinigt, dann getrocknet, und nun wiederholte ich den soeben beschriebenen Prozeß des Erhitzens im Wasserstoffstrom sofort noch einmal, da es mir bekannt war, daß das Iridium bei der ersten Reduktion nicht vollständig vom Ammoniumchlorid befreit werden kann.

Tatsächlich konnte ich bei dieser zweiten Reduktion immer noch ein geringes Sublimat weit von dem Schiffchen, in dem das Iridium lag, forttreiben.

Darauf wurde der Wasserstoffstrom abgestellt und nunmehr Kohlendioxyd eingeleitet, unter dem das Schiffchen nochmals schwach erhitzt wurde. Dann ließ ich im Kohlendioxydstrom erkalten und wog Schiffchen mit metallischem Iridium zum erstenmal, nachdem es zwei Stunden im Wägezimmer neben der Wage gestanden hatte.

Der ganze Prozeß wurde so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Obgleich das erstemal schon lange und ziemlich kräftig erhitzt wurde, zeigte sich beim weiteren Erhitzen noch drei- bis viermal ein sichtbares Sublimat, das ich dann jedesmal mit einigen Tropfen des chemisch reinen Wassers löste und untersuchte: es war immer noch Ammoniumchlorid, denn es gab mit Silbernitrat eine Trübung von Chlorsilber und mit Neßlers Reagens eine schwache gelbe bis braune Färbung. Natrium konnte nicht nachgewiesen werden.

Erst nach sieben- bis achtmaligem stärkeren Erhitzen schlug sich an den Wänden des Glasrohres kein Sublimat mehr nieder. Und trotzdem war die Gesamtmenge des Ammoniumchlorids noch nicht vollständig entfernt.

Als nämlich das Iridium, das bei der ersten Atomgewichtsbestimmung — diese mußte aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden — erhalten worden war, einer eingehenden Prüfung unterzogen wurde, zeigte es sich, daß das fein verteilte Metall an Wasser beim Kochen noch geringste Spuren von Ammoniumchlorid abgab.

Unser erster Gedanke, als wir in dem Wasser, mit dem das Iridium ausgekocht worden war, auf Zusatz von Silbernitratlösung eine Opaleszenz beobachteten, allerdings mit unbewaffnetem Auge nur dann beobachteten, wenn die Flüssigkeit nach Art des Richardsschen Nephelometers mit reinem Wasser verglichen wurde, war natürlich die Befürchtung, daß hier wohl eine Verunreinigung mit Natriumchlorid vorliegen müsse. In Gemeinschaft mit Herrn Professor A. Gutbier und Herrn Th. Vogt wurde sofort eine spektralanalytische Untersuchung daraufhin ausgeführt. Diese Untersuchung ergab aber die vollständige

Abwesenheit von Natrium, wie wir drei Beobachter übereinstimmend konstatieren konnten.

Eine Prüfung auf Ammoniumion fiel wegen der geringen Spuren der Verunreinigung, die noch vorhanden waren, negativ aus.

Die Folge dieser Erfahrungen war, daß das Metall an der Luft erhitzt wurde; dabei verlor es tatsächlich nicht allein an Gewicht, sondern auch die Fähigkeit, dem chemisch reinen Wasser Chlorreaktion zu erteilen.

Das Metall war also, aus Vorsicht meinerseits, nicht hoch genug erhitzt worden. Da nun aber Kontrollversuche zeigten, daß das Erhitzen an der Luft die quantitative Entfernung des Ammoniumchlorids aus dem reduzierten Iridium außerordentlich beförderte, daß man dazu nicht großer Erhöhung der Temperatur benötigte, und daß schließlich meine Arbeitsmethode dadurch nicht unwesentlich abgekürzt werden könnte, so wurde von der zweiten Bestimmung ab zwischen die Reduktionen im Wasserstoffstrome je ein kurzdauerndes Erhitzen in Luft eingeschoben.

Ein gutes Kriterium für die vollständige Entfernung des Ammoniumchlorids besitzt man auch in der Färbung des reduzierten Iridiums. Reines, aus dem Ammoniumsalz durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reduziertes Iridium ist durch leuchtend hellgraue Farbe ausgezeichnet; mit Ammoniumchlorid verunreinigtes dagegen ist schwarzgrau.

Bei allen meinen Analysen lag jedesmal nach Schluß der ganzen Operation hellgraues Metall vor.

Analysenresultate.

Nachdem im vorstehenden alles, was für die Beurteilung meiner Bestimmungen in Betracht kommt, mitgeteilt worden ist, lasse ich die Resultalte selbst folgen.

Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Zunächst mußten diejenigen Korrekturen angebracht werden, die sich aus der Hoyermannschen Tabelle für unseren Gewichtssatz ergaben.

Für die anderen Korrekturen wurde nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen das spezifische Gewicht des Ammoniumhexachloroirideats zu 2,856, das des Iridiums zu 22,42 angenommen.

Infolgedessen wurde für 1 g der Analysensubstanz + 0,257 mg, für 1 g Iridium — 0,09 mg in Rechnung gesetzt.

Die Berechnung des Atomgewichts aus den Versuchsdaten gestaltete sich folgendermaßen:

Von Ammoniumhexachloroirideat ausgehend, gelangte ich durch Reduktion zu Iridium. Der direkt durch Wägung ermittelte Gewichtsverlust ist also $2\,NH_4Cl + 2\,Cl_2$ oder, wenn die für das Jahr 1911 vorgeschlagenen Werte

$$N = 14{,}1,\ H = 1{,}008 \text{ und } Cl = 35{,}46$$

eingesetzt werden,

$$248{,}844.$$

Aus einer einfachen Überlegung folgt, daß das gesuchte Atomgewicht x erhalten wird, wenn das Gewicht des zurückgewogenen Iridiums mit 248,844 multipliziert und durch die Gewichtsdifferenz d wird. Nach der Formel

$$\frac{g}{d} \cdot 248{,}844$$

sind die nun folgenden Zahlen für das Atomgewicht berechnet worden.

Meine Analysen ergaben folgende **Resultate:**

Nr.	$(NH_4)_2IrCl_6$ im Vakuum	g Ir im Vakuum	$(NH_4Cl + Cl_2)_2$ im Vakuum	% Ir	% $(NH_4Cl + Cl_2)_2$	Atomgewicht
I.	1,24179	0,54483	—	43,874	—	—
II.	1,09292	0,47809	0,61483	43,744	56,256	193,50
III.	1,15060	0,50299	0,64761	43,715	50,285	193,27
IV.	0,80293	0,35126	0,45167	43,747	56,253	193,52
V.	0,78021	0,34119	0,43902	43,731	56,269	193,39

Besprechung der Resultate.

Die erste Analyse war, wie ich schon erwähnt habe, aus äußeren Gründen abgebrochen worden; sie kann also nicht mit in Betracht kommen.

Die übrigen Bestimmungen ergeben eine größte Differenz von 0,032 % Iridium, die sich bei dem Atomgewicht durch eine Differenz von 0,25 Einheiten bemerkbar macht. Das sind Schwankungen, wie sie sich bei Atomgewichten solcher Höhe

immer ergeben haben. Sie lassen sich nur abgleichen durch eine weit größere Zahl von Einzelbestimmungen, als mir bisher auszuführen vergönnt war.

Das Gesamtresultat meiner Bestimmungen ist folgendes:

Es wurden angewandt 3,82666 g Ammoniumhexachloroirideat und unter Abgabe von 2,15313 g in 1,67353 g Iridium verwandelt. Diesem analytischen Ergebnis entspricht für $(NH_4)_2IrCl_6$ ein Gehalt von 43,733 % Iridium und für das Atomgewicht des Iridiums die Zahl

193,41.

Das ist nun aber ein Wert, der sich den Bestimmungen, die K. Seubert mit derselben Analysensubstanz vorgenommen hatte, sehr nähert. Seubert fand, wie schon früher mitgeteilt, Ir = 193,40.

Der Wert 193,41 entfernt sich etwas von den aus der Analyse des Kaliumhexachloroirideats abgeleiteten Zahlen, die K. Seubert und E. H. Archibald mitgeteilt haben.

Archibalds Zahl ist die niedrigste, doch ist daran zu erinnern, daß er nur zwei Bestimmungen ausgeführt hat, denen 15 Analysen Seuberts gegenüberstehen.

Die erste Verunreinigung, die meinem Analysenmaterial hätte anhaften und zur Erhöhung des Resultats hätte führen können, wäre Natriumchlorid. Ich habe aber oben bereits die Versuche ausführlich beschrieben, aus denen klar hervorgeht, daß mein Ammoniumhexachloroirideat vollkommen frei von Natrium war.

Die zweite Verunreinigung, die in Betracht käme, wäre Ammoniumchlorid; seine Gegenwart würde eine Erniedrigung des Resultats bedingen. Ich habe auch diesem Produkte besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Es ist relativ leicht, eine Verunreinigung eines so tief dunklen Kristallpulvers wie des Ammoniumhexachloroirideats mit Ammoniumchlorid nachzuweisen: ein Blick ins Mikroskop bei abgeblendetem Licht genügt hierzu; dann sieht man deutlich neben den schwarzen Kriställchen der Substanz die weißen der Verunreinigung, selbst wenn letztere nur in Spuren vorhanden ist.

Die so angestellten Prüfungen meines Analysenmaterials lieferten negative Ergebnisse, d. h. die in Betracht kommenden Verunreinigungen ließen sich auch nicht in Spuren nachweisen. Anderseits muß ich betonen, daß zur Fällung des Ammonium-

hexachloroirideats niemals ein Überschuß von Ammoniumchlorid verwandt wurde, daß man die Fällung in relativ verdünnten Lösungen ausführte, und daß man die Abscheidung so erfolgen ließ, daß die Ammoniumchloridlösung zu der des Natriumsalzes hinzutropfte. Daß ich die Fällungen rücksichtslos gegen alle Materialopfer auswusch, habe ich eingehend beschrieben; die mitgeteilten Ausbeuten an reiner Substanz beweisen, daß ich in höchst verschwenderischer Weise gearbeitet habe.

Wie die Differenz der Resultate der Analysen des Ammonium- und des Kaliumhexachloroirideats zu erklären sind, darüber hat sich Seubert nicht ausgesprochen. Ich kann hierzu einstweilen kein Urteil abgeben, da ich das Kaliumsalz noch nicht aus eigener Erfahrung kenne; ich werde es mir daher angelegen sein lassen, die vorliegende Untersuchung fortzusetzen und auch auf die vollständige Analyse des Kaliumsalzes auszudehnen.

Da nun mein Analysenmaterial als rein anzusehen war, lassen sich Rückschlüsse auf die Ergebnisse der Hoyermannschen Untersuchung ziehen.

An und für sich zeigen Hoyermanns Zahlen eine etwas bessere Übereinstimmung als die von mir erhaltenen, doch muß berücksichtigt werden, daß er von 10 Bestimmungen, die er ausführte, bei der Berechnung des Atomgewichts nur fünf benutzt hat. Die Endzahl, die Hoyermann berechnet, ist 192,6. Es kann aber gar nicht oft genug darauf hingewiesen werden, wie außerordentlich schädlich auf die Zusammensetzung das Umkristallisieren der Alkalihalogenosalze der Platinmetalle wirkt, selbst wenn es unter solch ausgesucht sorgfältiger und vorsichtiger Weise erfolgt wie bei Hoyermann. A. Gutbier und seine Mitarbeiter haben auf diese Tatsache schon des öfteren ausdrücklich hingewiesen. Wie weit eine solche Zersetzung geht, und zu welchen Zwischenprodukten sie führt, kann natürlich im einzelnen Falle heute noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Nur das eine wissen wir heute schon positiv, daß das Endprodukt eine jener durch A. Werners Untersuchungen bekannt gewordenen Aquoverbindungen ist, d. h. ein Produkt, in dem ein Halogenatom durch ein Molekül Wasser ersetzt ist.

Der Übergang des Hexachlorosalzes in die Pentachloroaquoverbindung, also

$$(NH_4)_2[IrCl_6] \rightarrow (NH_4)_2\left[Ir\begin{matrix}OH_2\\Cl_5\end{matrix}\right]$$

ist aber, wie aus den Untersuchungen von M. Delépine[1]) hervorgeht, immer begleitet von der Bildung von tief dunkel gefärbten Zwischenprodukten, wie

$(NH_4)_3[IrCl_6]$, $(NH_4)_3[IrCl_5]$, $(NH_4)_2[IrCl_5]$ u. s. w.

Von diesen ist die erste Verbindung schwerlöslich, während die übrigen sich leicht weglösen lassen; sie wird also auch beim Umkristallisieren zurückbleiben.

Hiermit scheint sich denn das Rätsel, das zunächst die Analysen Hoyermanns bildeten, zu lösen. Sein Wunsch, durch mehrmaliges Umkristallisieren zu einer besonders reinen Analysensubstanz zu gelangen, ist unerfüllt geblieben, und seine darauf gerichteten Bemühungen haben sein Material, anstatt es zu reinigen, verunreinigt.

Am Schlusse meiner Ausführungen angelangt, habe ich noch im Einverständnis mit Herrn Professor Dr. A. Gutbier die Bitte auszusprechen, daß ein Urteil über die im Erlanger Laboratorium ausgeführten Bestimmungen des Atomgewichts des Iridiums erst abgegeben werden möge, wenn die vollständigen Analysen des Ammonium- und Kaliumhexachloroirideats vorliegen, mit deren Ausführung man z. Z. beschäftigt ist.

---

[1]) Bull. soc. chim. [4] 3 (1908), 907.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: 44

Autor(en)/Author(s): Holzmann Friedrich

Artikel/Article: Über das Atomgewicht des Iridiums. 84-107