

## ВТОРОЙ ОТДЕЛ

Ф. КРАУС И ГЕРЛАХ

### К ПОЗНАНИЮ ОКИСИ ИРИДИЯ

Перевел с немецкого Н. К. Пшеницын<sup>1</sup>

Гидрад двуокиси иридия,  $\text{Ir}(\text{OH})_4$ , Iridium-4-hydroxyd был впервые получен Клаусом<sup>2</sup> и Берцелиусом<sup>3</sup>, однако, этим исследователям не удалось совершенно очистить его от щелочи и хлора.

Л. Вёлер и В. Випман<sup>4</sup>, которым мы обязаны обстоятельными наблюдениями над окислами иридия, получили довольно сложным путем водную окись иридия, не содержащую хлора; однако, несмотря на приложенные усилия, им не удалось совершенно освободить ее от щелочи и получить соединение, точно отвечающее по своему составу формуле  $\text{Ir}(\text{HO})_4$ . Джальдини<sup>5</sup> и Гутбир<sup>6</sup> пользовались при своих опытах содержащей щелочь гидроокиси иридия. Далее, Л. Вёлер и Штрейхер<sup>7</sup>, в своей работе, посвященной хлористым соединениям иридия, указывают, что чистая двуокись иридия  $\text{IrO}_3$  может быть получена прокаливанием треххлористого иридия в токе кислорода; каких-либо более подробных указаний о ее получении они не сделали.

Нами было установлено, что, применяя методику Ф. Крауса и Кюкенталья<sup>8</sup>, при помощи которой эти исследователи получали не содержащую щелочи и хлора гидроокись рутения  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ , можно получить свободный от щелочи и хлора гидрад двуокиси иридия, а также, что при

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., **143**, 1925, 125.

<sup>2</sup> Claus. Journ. f. prakt. Chem., **32**, 1844, 488; **39**, 1846, 104.

<sup>3</sup> Berzelius, Jahresber., **25**, 1846, 212.

<sup>4</sup> Wöhler u. Witzaman. Zeitschr. f. anorg. Chem., **57**, 1908, 323.

<sup>5</sup> C. Gialdini. Atti. R. Accad. dei Lincei, (5), **16**, 1907, II, 648.

<sup>6</sup> A. Gutbier. Ber., **42**, 1909, 3905.

<sup>7</sup> Ber., **46**, 1918, 1720.

<sup>8</sup> F. Krauss u. Kükenthal. Zeitschr. f. anorg. Chem., **132**, 1923, 815; **137**, 1924, 32.

гидролизе кипящего (еще кислого) раствора четыреххлористого иридия выпадает гидрат окиси, который может служить для получения химически чистого  $\text{Ir}(\text{OH})_4$ . При нагревании последнего в токе азота до  $350^\circ$  мы получили впервые свободную от щелочи окись иридия (Iridium-4-oxyd). Велер и Вицман<sup>1</sup> были вынуждены для полного обезвоживания гидроокиси доводить нагревание до  $760^\circ$ , что обусловливается тем обстоятельством, что полученная ими двуокись содержала щелочь. Чистый гидрат двуокиси иридия  $\text{Ir}(\text{OH})_4$  является чрезвычайно удобным исходным материалом для получения соединений иридия, особенно для его галоидных соединений и аммиаков, а также для различных галоидогидроксо- или аквосоединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 1. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАТА ДВУОКИСИ ИРИДИЯ $\text{Ir}(\text{OH})_4$ .

В качестве исходного материала для получения гидроокиси иридия  $\text{Ir}(\text{OH})_4$  может служить коричневый водный раствор четыреххлористого иридия, который мы получали по старому испытанному способу Векелена,<sup>2</sup> разлагая хлороиридат аммоний газообразным хлором при низкой температуре. Этот раствор мы выпаривали на водяной бане при  $40^\circ$ , растворили полученную сиропообразную массу в воде и повторяли выпаривание и последующее растворение до тех пор, пока соляная кислота в большей своей части не была удалена. После этого к нагретой до кипения кислой жидкости (гидролиз) осторожно, по каплям, прибавлялся раствор едкого калия до тех пор, пока темнокоричневокрасная окраска жидкости не заменялась синей, переходя через зеленую, при этом из еще кислого раствора выпадает гидроокись иридия в аналитически чистом виде. Рекомендуется поддерживать жидкость в течение некоторого времени при температуре кипения для того, чтобы окислить образовавшиеся низшие окислы. Прибавлять окислителей, как это советуется Велером и Вицманом, а также и Джальдини,<sup>3</sup> нет необходимости. Затем объемистый, темносиний осадок фильтруется, промывается надлежащим образом водой и абсолютным спиртом. Соединение, высущенное в вакуум-экскаторе, представляет собой темносиний порошок.

**Анализ.** С полной справедливостью Л. Велер<sup>4</sup> отмечает в своих работах, что основной ошибкой при исследовании гидратов окисей благородных металлов является анализ при помощи восстановления в водороде, сводящийся к определению образовавшейся воды и взвешиванию полученного металла. В этом случае легко сделать ошибочное заключение

<sup>1</sup> Wöhler u. Witzmann. L. c.

<sup>2</sup> Wauquelin. Ann. de chim., **89**, 1845, 150, 250.

<sup>3</sup> Gialdini. L. c.

<sup>4</sup> L. Wöhler u. Mitarbeiter. Zeitschr. f. anorg. Chem., **48**, 1906, 203; Zeitschr. f. anorg. Chem., **139**, 1924, 205.

о валентности изучаемого металла, так как при таком методе анализа не является возможным определить, удерживалась ли вода, как таковая окисью, или же она образовалась при редукции окисла в токе водорода из его кислорода. Велер<sup>1</sup> поступает следующим образом: вещество перекаливается в вакууме или углекислом газе, образующийся кислород собирается, измеряется и идентифицируется, остающийся в окисле кислород определяется по разности или в виде воды.

Мы воспользовались подобной же, несколько более упрощенной, методикой, которая была предложена в работе одного из нас с Кюкенталем.<sup>2</sup> А именно, мы прокаливали отвшенное количество чистой, не содержащей щелочи, водной двуокиси в токе тщательно высушенного углекислого газа: вода определялась поглощением в хлоркальциевой трубке или по разности. Полученная двуокись восстанавливалась в водороде, металл взвешивался после охлаждения в углекислом газе, при чем каждый раз производилось испытание его чистоты.

В результате получено из:

0.0189 г $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0140 г Ir	0.0025 г $\text{H}_2\text{O}$	и	0.0024 г $\text{O}_2$
0.0169	0.0124	0.0025		0.0024
0.0228	0.0169	0.0025		0.0024
0.0310	0.0229	0.0042		0.0039
0.0167	—	0.0024		0.0039

Вычислено для  $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Найдено

Ir — 73.95%	74.07%; 73.37%; 74.12%; 73.87%
$\text{O}_2$ — 12.25	12.69 12.58
$\text{H}_2\text{O}$ — 13.80	13.23 13.54 13.37

Полученные результаты свидетельствуют, что подвергнутое анализу соединение представляет собой чистый гидрат двуокиси иридия  $\text{Ir}(\text{OH})_4$ . Гидрат двуокиси иридия слабо подвергается действию серной и азотной кислот, сильнее на него действует соляная кислота. Эти данные хорошо согласуются с более ранними наблюдениями Велера и Вицмана.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ДВУОКИСИ ИРИДИЯ

Аналитически чистый гидрат двуокиси иридия нагревается в токе азота в течение  $\frac{1}{2}$  часа при  $350^\circ$ , выделяющаяся вода поглощается в хлоркальциевой трубке.

Анализ. Для анализа двуокись, как было упомянуто выше, восстанавливалась в водороде.

<sup>1</sup> Wöhler. Zeitschr.f. anorg. Chem., 139, 1924, 206.

<sup>2</sup> Krauss u. Kükenthal. Zeitschr. f. anorg. Chem., 132, 1923, 316; 136, 1924, 70.

Нами получены следующие результаты:

1) 0.0167 г  $\text{Ir}(\text{OH})_4$  дают 0.0145 г  $\text{IrO}_2$  и 0.0024 г  $\text{H}_2\text{O}$

Вычислено для  $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Найдено:

$\text{O}_2$ —	86.20%	86.82%
$2\text{H}_2\text{O}$ —	13.79	14.87

2) 0.0197 г  $\text{Ir}(\text{OH})_4$  дают 0.0169 г  $\text{IrO}_2$

Вычислено для  $\text{Ir}(\text{OH})_4$ : Найдено:

$\text{IrO}_2$ —	86.2%	85.78%
0.0169 г $\text{IrO}_2$ дают 0.0144 г Ir		

Вычислено для  $\text{IrO}_2$ : Найдено:

$\text{Ir}$ —	85.78%	85.20%

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидрат двуокиси иридия (Iridium - 4-hydroxyd) и из него двуокись (Iridium - 4-oxyd) впервые получены в аналитически-чистом виде.

Брауншвейг. Химич. институт  
высш. технич. училища.