

Alzr. Kunze Dr. ch. Becke.
Nr. 142.

ZUR

CHEMIE DER PLATINMETALLE.

EINE ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES MAGISTERS
DER CHEMIE

verfasste und mit Bewilligung

der Hochverordneten physico-mathematischen Facultät der
Kaiserlichen Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte Abhandlung

von

Theodor Wilm.

ST. PETERSBURG.

BUCHDRUCKEREI DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

(WAS. OSTR. 9. LIN., № 12.),

1882.

Gedruckt mit Genehmigung der physiko-mathematischen Facultät der Kaiserlichen
Universität Dorpat.

Dorpat, den 3. April 1882.
№ 38.

Decan Dr. Arthur von Oettingen.

9 140 064

In vorliegenden Blättern erlaube ich mir Beobachtungen und die Resultate einer Arbeit vorzulegen, welche ich im Verlauf einer Reihe von Jahren fast unausgesetzt verfolgt habe, ohne dass ich mich aber nur im Entferntesten mit der Hoffnung schmeicheln könnte, damit irgend eine vollkommen abgeschlossene Leistung bieten zu können. So viel eminente Chemiker sich mit der Chemie der Platinmetalle beschäftigt haben, so reich auch verhältnissmässig unsere Litteratur darüber erscheinen mag, so unendlich viel bleibt dennoch gerade demjenigen zu erforschen übrig, der sich ein Mal auf dieses viel versprechende Feld chemischer Arbeit begeben; im Verfolg seiner mühsamen und viel Zeit fordernden Untersuchungen stösst der Beobachter nach und nach auf so zahlreiche, oft verwirrende Hindernisse, wie sie sich in der Weise wohl selten auf einem Gebiet chemischer Wissenschaft geltend machen; die merkwürdige Aehnlichkeit, welche die stets vereint in der Natur vorkommenden hartnäckig aneinanderhaftenden Metalle in ihren chemischen Eigenthümlichkeiten einerseits darbieten, Eigenthümlichkeiten, die aber gerade so häufig in der auffallendsten Weise modificirt werden, je nachdem das eine oder andere Metall in dem betreffenden Gemenge vorwaltet, andererseits die sich oft widersprechenden Beobachtungen früherer Chemiker, endlich aber der Mangel an charakteristischen Kennzeichen der einzelnen Metalle besonders in analytischer Beziehung — alle diese Umstände erschweren die Gewinnung untrüglicher Resultate.

tate, sei es in Betreff der Trennung und Darstellung, sei es behufs gründlicher Feststellung der Chemie jedes besonderen Elementes dieser reichen Gruppe.

Bei der im Vergleich zu den meisten durch allgemein charakteristische Kennzeichen in natürliche Familien oder Gruppen vereinigten und nach allen Seiten erschöpfend untersuchten einfachen chemischen Körpern so lückenhaften Kenntniss der Platinmetalle, erscheint hauptsächlich die Gewinnung und Darstellung der reinen Metalle weitaus das wichtigste Moment zur weiteren Entwicklung der Chemie jener interessanten Körper. Denn nur auf Grund von guten Methoden, welche uns die Metalle rein darstellen lehren, können wir hoffen ihre chemische Charakteristik endgültig festzustellen und nur der Mangel an solchen wirklich exacten Trennungswegen ist bis jetzt die Ursache davon gewesen, dass wir bis heute bei aller in mancher Beziehung voluminösen Litteratur, dennoch im Ganzen sehr widersprechende Angaben und eine recht unvollkommene Kenntniss besitzen.

Die in folgenden Blättern zusammengestellten Resultate sehr langwieriger und mühsamer Arbeiten sollen nur ein geringer Beitrag sein zur Chemie der Platinmetalle und habe ich gerade auf die Darstellung, Trennung und Reinigung der verschiedenen Begleiter des Platins meine Hauptaufmerksamkeit gerichtet. Anfangs von einem ganz bestimmten Ziel ausgehend hat die Untersuchung im Verlaufe so langer Zeit einen immer grösseren Umfang angenommen. Gerade die während der Arbeit sich auf Schritt und Tritt als Haupthindernisse zu Erkennung und Trennung der einzelnen Metalle darbietende seltene Fähigkeit andere edle oder unedle metallische Beimengungen energisch festzuhalten und in diesem unreinen Zustande oft Reactionen zu geben, welche man eher einem ganz fremden Metalle zuschreiben möchte, Reactionen, wie sie nach Claus die Mitte halten der Reaction beider Körper, mussten die eingeschlagene Richtung der Untersuchung vielfach ändern und in ihren Kreis nach und nach die meisten der Platinmetalle hereinziehen; und nachdem ich mein

ursprüngliches Ziel wenigstens so weit erreicht zu haben glaubte, als es das anfangs rein practische Bedürfniss erheischte, konnte das übrige thatsächliche Material, wie ich es in vorliegender Schrift zusammengestellt habe, nur eine zum Theil lose aneinander hängende Reihe von Beobachtungen bilden, welche aber vielleicht auch ihren geringen Beitrag zur näheren Kenntniss und Erleichterung fernerer Erforschungen dieser interessanten Metallgruppe liefern dürfte.

Angesichts des umfassenden Gebietes, welchem die denkwürdigsten Untersuchungen unserer grössten Chemiker galten, sei es mir vergönnt einige Worte desjenigen Forschers anzuführen, welcher dem Studium dieser Metalle beinahe sein ganzes Leben gewidmet hat; Claus sagt im Vorwort seiner Beiträge zur Chemie der Platinmetalle: „Manches aus dieser noch dunklen Partie der Wissenschaft ist mir gelungen aufzuklären, aber es bleibt noch viel zu erörtern und zu untersuchen übrig, so viel, dass die Kräfte eines Einzelnen kaum hinreichen, das in der Wissenschaft über diesen Gegenstand schon Vorhandene gehörig zu sichten, viel weniger noch das ganze Gebiet zu einer vollendeten Monographie auszuarbeiten“.

Bevor ich zur eingehenden Mittheilung aller bisher gewonnenen Resultate übergehe, muss ich im Allgemeinen über die näheren Verhältnisse unter denen diese Untersuchung begonnen wurde, sowie über das mir zu Gebote gestandene Material in Kurzem berichten. Vor einigen Jahren wurde von einer chemischen Fabrik in Petersburg die erste russische Platinschmelze und Affinerie in grösserem Maassstabe eingerichtet, und ich vom Directorium der betreffenden Gesellschaft aufgefordert die ersten Verarbeitungen und Scheidungen aus uralischen Platinerzen vorzunehmen. Nachdem die erste für die Praxis wichtigste Frage der allgemeinen Anwendbarkeit der von v. Schneider unter Bunsen's Leitung in dessen Laboratorium ausgearbeiteten Methode der Gewinnung chemisch reinen Platins zur vollkommenen Zufriedenheit gelöst war, hatte ich von da an meine ausschliessliche Aufmerksamkeit den anderen Metallen zugewandt und mir vor Allem zur Aufgabe gestellt für die wichtigsten derselben

besonders das Palladium und Iridium einen möglichst ebenso guten und practischen Weg der Trennung und Reindarstellung zu finden. Vor der Hand war mein Hauptaugenmerk auf das Palladium gerichtet, schon weil wir dafür weniger zahlreiche und gute Darstellungsmethoden besitzen, es mir aber nächst dem Platin im uralischen Erz von allen anderen Begleitern in grösserer Menge vorzukommen schien; endlich aber weil dieses Metall seit der Entdeckung Graham's in seinem Verhalten zu Gasen, besonders Wasserstoff, so merkwürdige Eigenschaften besitzt, dass es schon deswegen in neuerer Zeit ausgedehntere Nachfrage und Anwendung erwarten liess.

Mein Material bildeten die von Claus sogenannten selteneren Platinrückstände, nämlich das an Palladium und Rhodium reichere Metallgemenge, wie es auch früher auf der Petersburger Münze durch Fällen der Mutterlaugen nach Ausscheidung des Platins mit Eisen erhalten wird. Trotz der seltenen Gelegenheit, welche mir hiermit in diesem kostbaren und seltenen Material zu Gebote stand und das mir auch nachträglich durch die Liebenswürdigkeit des Directoriums der Fabrik überlassen wurde, habe ich doch mit derselben Schwierigkeit zu kämpfen gehabt, welche wohl so mancher Chemiker vor mir in ähnlichen Lagen bedauernd gefühlt hat; ich meine den Mangel an mehr Material, welcher mich schliesslich daran gehindert so manches unvollständige Resultat zu berichtigen und zahlreiche Lücken meiner Arbeit auszufüllen, eine Aufgabe, der ich gelegentlich nachzukommen gedenke, wenn sich nach Verarbeitung vieler Pude Roherz wieder eine genügend grosse Quantität der betreffenden Rückstände angesammelt haben wird. Ich muss hier die Angabe von Claus über die Natur und allgemeine Zusammensetzung der gefällten Platinrückstände bestätigen und komme auf diesen Punkt weiter unten zurück. Mit Recht hat Claus diese Rückstände die selteneren im Vergleich zu den gewöhnlichen genannt, nämlich dem in Königswasser unlöslich nachbleibenden Theil des Platinerzes, welcher hauptsächlich das Material zur Darstellung von Osmium und Iridium bildet. Zudem zeigt es sich, dass unsere sibirischen, respective urali-

schen Platinerze, wenigstens in der Form, in der sie am häufigsten im Handel vorkommen — als Sand gemengt mit wenigen gröberen Körnern —, wie es scheint gerade im Gehalt dieser durch Eisen fällbaren Platinmetalle bedeutend schwanken; bedenkt man dabei, wie ausserordentlich stark sich nachher das anfangs scheinbar so voluminöse schwarze Metallgemenge reducirt, wenn erst die oft erstaunlich grosse Menge mitgefällten Kupfers, Bleis, Eisens und vieler anderen Metalle und Beimengungen so gut es angeht entfernt ist, so bleibt namentlich in Bezug auf das interessante Rhodium und Iridium, wenn man vom Palladium absieht, welches wie oben gesagt, meistens quantitativ vorwaltet, oft von einer grossen Portion Rohrückstände kaum genug zu einer oder zwei Analysen einer mühsam gereinigten Doppelverbindung nach.

Zur näheren Characterisirung meines Rohmaterials und seiner Gewinnung sei vorher noch Einiges vorausgeschickt.

1. Gefällte Platinrückstände.

Mit diesem Namen möchte ich im Gegensatz zu den von Claus „gewöhnliche Rückstände“ benannten in Königswasser beim Lösen des Rohplatinerzes unlöslichen hauptsächlich Osmium und Iridium enthaltenden Theil der Platinmetalle dasjenige Material bezeichnen, welches ich in Händen gehabt. Vielfach habe ich aber auch statt dessen das unmittelbare Filtrat vom vorher ausgeschiedenen Platinsalmiak benutzt. Die complicirte Zusammensetzung dieses Rohmaterials wird sich am Besten ergeben, wenn ich vorher in wenigen Worten das von mir in jener Platinscheideanstalt erprobte und seither mit bestem Erfolge angewandte Verfahren, wie es von v. Schneider unter Bunsen's Leitung ausgearbeitet wurde, wiederhole. Bekanntlich beruht jene Methode der Darstellung chemisch reinen Pla-

tins aus dem Roherz auf einer von Claus¹⁾ gefundenen höchst wichtigen Reaction, nach welcher die beim Auflösen des Erzes in Königswasser zum Theil in die höchsten Chlorstufen übergeführten Metalle nicht alle gleich schnell durch Einwirkung von Natronlauge zu niederen durch Salmiak nicht fällbaren Chloriden reducirt werden. Man kocht darnach die klare durch Abdampfen möglichst von überschüssiger Säure befreite Königswasserlösung des Erzes mit einem geringen Ueberschuss kalifreier Natronlauge. Alle wie das Platin als Chloride vorhandenen Verbindungen der anderen Platinmetalle speciell des Iridiums werden dadurch leicht zu niederen durch Chlorammonium nicht fällbaren Chlorstufen reducirt, während das Platinchlorid jene Umwandlung äusserst schwer und erst nach viel längerem Kochen auch dann nur in geringen Mengen erfahren soll; zerstört man darauf das in der Lösung befindliche unterchlorigsaure Natron durch einige Tropfen Alcohol, löst den entstandenen Niederschlag in Salzsäure auf, und fällt nun mit gesättigter Salmiaklösung, so erhält man einen an Iridium ganz freien Niederschlag von Platinsalmiak von rein hellgelber Färbung²⁾. Das nach obigem Ver-

1) Annal. 107, pag. 144.

2) Allgemein wird angenommen, dass eine Fällung von Platinsalmiak aus einer Lösung des Erzes in Königswasser deshalb eine röthlichgelbe bis rothe Farbe habe, weil eine gewisse Menge Iridiumsalmiak dem ursprünglich rein gelben Niederschlage beigemischt sei. Auch ich war früher dieser Meinung, habe mich aber in der Folge von der Unwahrscheinlichkeit derselben überzeugt.

Die Ursache dieser so häufig vorkommenden Erscheinung ist in den seltensten Fällen eine Beimengung von Iridium, sondern von Palladium und Rhodium. Denn in der That enthält eine rohe Erzlösung, wenn sie noch nicht entweder durch Einengen allein oder wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure von allem Königswasser befreit ist, alle Metalle in Form der höchsten Chlorstufen, mit Ausnahme des Rhodiums, welches als Sesquichlorid gelöst ist. Die Doppelsalze des Palladiumchlorids und des Rhodiumsesquichlorids mit Chlorammonium sind intensiv roth gefärbt und obgleich das Letztere leicht löslich ist, so reisst dennoch, wie man sich überzeugen kann der in einer Rhodium enthaltenden Lösung sich auscheidende Platinsalmiak oft beträchtliche Mengen Rhodium mit und färbt sich rothgelb. Das Palladiumchloridchlorammonium ist ebenfalls schön dunkelroth, dagegen aber schwer löslich und lässt sich zudem das Palladiumchlorid durch Abdampfen mit Salzsäure viel schwerer zu Chlorür reduciren, als das Iridium-

fahren im grössten Maasstabe von mir und Anderen dargestellte Metall ist, wie ich mich durch Analysen wiederholt überzeugt habe, chemisch rein. Die über dem Platinsalmiakniederschlag stehende rothbraune bis braungelbe Lösung enthält somit alle Beimengungen des Platins und noch eine geringe Menge dieses Metalls, welche sich während des Kochens mit Natronlauge durch Reduction zu Chlorür der Fällung entzogen hatte; später habe ich diese Mutterlauge direct zur Arbeit angewandt, ohne sie vorher mit den Waschwässern des Platinsalmiaks zu vermengen, wodurch, wie sich gezeigt, noch ganz bedeutende Mengen von Platin in Lösung und somit auch später bei der Fällung mit Eisen oder Zink in die Rückstände über-

chlorid zu Sesquichlorid. Ferner ist die Menge des Palladium und Rhodium, wie ich öfter erwähnt, in den gefällten Rückständen fast immer viel bedeutender, als die des Iridiums, endlich aber der Iridiumsalmiak an und für sich so leicht löslich, dass bei der Scheidung des Platins, wie sie oben beschrieben ist, nach dem starken Auswaschen des Platinsalmiakniederschlags kaum eine Spur davon in Letzterem zurückbleiben kann.

Man kann sich sehr leicht von der überaus schnellen Ueberführbarkeit des Palladiumchlorürs in das Chlorid überzeugen, wenn man zur tief rothbraunen Lösung des reinen in dunkelgrünen Säulen krystallisirenden Salzes $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ etwas Königswasser und Salmiak zusetzt und erwärmt. Sehr bald scheiden sich unter Schäumen dunkelrothe feine reguläre Kryställchen des Chloriddoppelsalzes $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ aus und die Lösung ist nach dem Erkalten beinahe farblos, demnach alles Palladium als schweres rothes Pulver am Boden der Schale gesammelt. Löst man reines metallisches Palladium in Königswasser auf, concentrirt ein wenig, ohne aber den Ueberschuss desselben ganz zu verjagen und setzt Chlorammonium zu, so erhält man ebenfalls — wie es scheint quantitativ — alles Palladium in der Form dieses oft hochrothen krystallinischen Salzes. In Säuren, namentlich kaltem Königswasser ist es schwer löslich; durch Auswaschen mit kaltem Wasser färbt sich dieses ein wenig gelbbraunlich, aber in verdünntem Alcohol ist das Salz absolut unlöslich.

Vielleicht gelingt es, auf Grund jenes Verhaltens des Palladium und der leichten Bildung des schwerlöslichen Chloriddoppelsalzes eine Darstellungsmethode aus dem Erze zu gründen, welche sich einfacher und ergiebiger als die bis jetzt gebräuchlichen Methoden gestalten wird. Versuche in dieser Richtung sind im Gange und werde ich seiner Zeit darüber berichten. Jedenfalls muss die Schwerlöslichkeit des Chloriddoppelsalzes ein gutes Mittel an die Hand geben z. B. aus unreinem Palladiumchlorürsalmiak, oder den Mutterlaugen desselben, aus denen sich durch Krystallisation Nichts mehr davon gewinnen lässt, nach Oxydation mit Königswasser alles Palladium als Chlorid rein zu erhalten.

gehen. Da aber ein Auswaschen des Platinsalmiaks mit Alcohol im Grossen zu bedeutende Kosten verursachen würde, ein Waschen aber unumgänglich geboten war, so hatte ich es meist entweder mit einer solchen durch platinhaltige Waschwässer verdünnte Mutterlauge oder mit noch viel Platin enthaltenden gefällten Rückständen zu thun. Wo es anging suchte ich bei Anwendung der directen Mutterlauge vom Platinsalmiak durch Einengen und Auskrystallisirenlassen die letzten Spuren des Platins daraus zu entfernen, oder musste selbst erst durch eine wiederholte Scheidung jener an Platin noch sehr reichen gefällten Rückstände dieses Metall daraus eliminiren, wenn ich nicht direct eine schon auf ähnlichem Wege von allem Platin neuerdings getrennte Menge gefällter Rückstände aus der Affinerieanstalt beziehen konnte.

Die mit Eisen oder Zink¹⁾ gefällten Rückstände bilden ein schwarzes feines abfärbendes Pulver, in welchem häufig Theile mit metallischem Glanz zu erkennen sind, zumal wenn die Reduction mit Eisendraht in salzsaurer Lösung in der Ruhe geschah, ohne den Niederschlag durch Umrühren beim Auswaschen zu vermengen. Es scheint, dass anfangs vorzugsweise die edlen Metalle ausgeschieden werden, während die unedlen Beimengungen namentlich die stets bedeutenden Mengen von Kupfer später zur Reduction gelangen, so dass es oft gelingt den allergrössten Theil der Platinmetalle fast ganz frei von Kupfer aus der Flüssigkeit zu entfernen bevor diese noch gänzlich entfärbt ist. Dabei bleibt die Form der Eisendrähte vollkommen unverändert indem sich die Metalle als dichter blättrig krystallinischer Ueberzug an das Eisen setzen, so dass nach Verschwinden jedes Stückchen Drahtes an Stelle desselben ein feines metallisches Röhrchen nachbleibt. Beim Umrühren und nachfolgendem Auswaschen zerbrechen diese grau glänzenden feinen Röhrchen äusserst leicht zu einem schweren grau-schwarzen körnigem Gemenge. Die Reduction

1) Zur Fällung wurde im Grossen stets Eisen in möglichst reiner Form als Draht angewandt; alle ähnlichen Fällungen, welche ich selbst im Verlaufe der Arbeit ausführte geschahen nur mit feinstem Clavierdraht.

mit Zink giebt unter Bildung eines zähen Schaumes ein höchst feines impalpables, oft durch das Filtrirpapier hindurchgehendes schwarzes Pulver. Auch werden durch Anwendung von Zink sämtliche metallische Verunreinigungen desselben den Rückständen beigemischt. Eine Reduction der Metalle durch Kupfer in Form von reinen Platten lässt sich noch weniger empfehlen, da ausser der Langsamkeit der Fällung die Platinmetalle sich so fest auf das Kupfer absetzen, dass eine mechanische Trennung von demselben nicht möglich ist.

Jedenfalls ist die Fällung mit Eisendraht in schwach salzsaurer Lösung die beste, weil sie die Rückstände in der dichtesten Form liefert, in welcher sie sich durch Auswaschen, Decantiren und Filtriren vortrefflich und schnell reinigen lassen.

Da es schwer und im Grossen auch kaum ausführbar ist, die Reduction mit Eisen so zu leiten, dass man vorher die Hauptmenge der edlen Metalle mit sehr wenig Kupfer gemengt aus der noch nicht vollkommen entfärbten Lösung entfernt, sondern einen Ueberschuss von Eisen längere Zeit einwirken lässt, so erhält man gewöhnlich sämtliche Beimengungen des Platinerzes in den schwarzen Niederschlag und namentlich grosse Mengen von Kupfer, welches, wie später gezeigt wird, der lästigste und verhältnissmässig am hartnäckigsten anhaftende Bestandtheil ist. Ohne eine vollkommene Analyse dieses Gesammtrückstandes angestellt zu haben, kann ich im Ganzen nur Claus' Angaben bezüglich der complicirten Natur desselben bestätigen. Doch weil offenbar die Zusammensetzung der Rohplatinerze je nach den Fundorten schwankt, und möglicherweise die in früherer Zeit in der hiesigen Münze angesammelten gefällten Rückstände, welche zu Claus' Arbeiten dienten, aus Lösungen stammten, welche nach dem alten später verlassenen Verfahren von Döbereiner mit Kalkmilch verarbeitet waren, schien mir ihre Aufschliessung entgegen den Angaben von Claus lange nicht mit den Schwierigkeiten verbunden, wie bei den hauptsächlich Osmiridium enthaltenden Rückständen. Jedenfalls muss ich aber mit Claus darin überein-

stimmen, dass der nach der Ausfällung mit Eisen anfangs beträchtlich erscheinende schwarze Niederschlag nach Entfernung der Hauptmasse mechanisch beigemengter Körper oft weit mehr als auf ein Drittel seines ursprünglichen Gewichts zusammenschwindet. Gyps und Kieselsäure konnte ich nur in kleinen Quantitäten nachweisen, dagegen bildete das Kupfer, ausser geringen Mengen anderer Metalle derselben Gruppe die allergrösste und unangenehmste Beimengung. Entsprechend der qualitativ und quantitativ schwankenden Zusammensetzung der Erze mag auch der Gehalt an eigentlichen Platinmetallen in diesen nach obiger Methode erhaltenen Platinrückständen ein sehr verschiedener sein; es ist mir unter Anderem bis jetzt noch nicht gelungen, wie es Claus gefunden, die völlige Abwesenheit von Osmium in den gefällten Rückständen zu beweisen; auch das seltene Ruthenium, welches ich bis jetzt leider nie Gelegenheit gehabt kennen zu lernen, scheint mir nicht darin vorzukommen. Was die übrigen edlen Begleiter des Platins anbetrifft, so ist auch ihr Vorkommen darin ein sehr wechselndes; zweifellos aber bilden diese Rückstände das beste und wahrscheinlich ausschliessliche Material zur Gewinnung von Palladium und Rhodium. Selbst das Vorkommen von Iridium scheint mir für manche Erze in den gefällten Rückständen zweifelhaft; jedenfalls ist dessen Quantität meist eine ausserordentlich geringe und bei den höchst. mangelhaften Trennungsmethoden von Rhodium, von welchem es schliesslich immer zu scheiden ist, oft unmöglich seine Existenz unzweifelhaft festzustellen.

Dass die vorläufige Reinigung jener gefällten Rückstände von unedlen metallischen Beimengungen, namentlich von Eisen, Kupfer, Blei u. A. durch Behandeln mit Säuren wie auch Claus vorschlägt und bis jetzt üblich war, gerade dank der oft impalpablen Feinheit des Pulvers mit grossen Verlusten an edlen Metallen namentlich Palladium und Rhodium verbunden sein kann, werde ich in der Folge wiederholt Gelegenheit haben nachzuweisen.

Ich gehe jetzt zur eigentlichen Beschreibung meiner Versuche der Verarbeitung der gefällten Platinrückstände über. Dabei werde

ich der Uebersichtlichkeit halber die gewonnenen Resultate genau nach der Reihenfolge in der die bezüglichen Versuche angestellt wurden, zusammenstellen.

II. Versuche zur Darstellung reinen Palladiums aus den gefällten Platinrückständen.

a) Durch Fällung mit Quecksilber.

Bevor ich den bis jetzt für die Gewinnung des reinen Palladiums üblichen Weg durch Fällung desselben mit Cyanquecksilber als Methode prüfte, wollte ich einen gelegentlich der Arbeit v. Schneider's von Bunsen gemachten Vorschlag der Trennung des Palladiums durch metallisches Quecksilber experimentell prüfen. Ich hatte schon früher bei Gelegenheit von Analysen verschiedener Platinabfälle sowie Erzen nicht allein zur Bestimmung des Platins wiederholt nach dem oben angegebenen Verfahren gearbeitet, sondern namentlich auch behufs Trennung des Palladium von den übrigen Metallen mich des in der Abhandlung von Schneider's¹⁾ empfohlenen von Bunsen vorgeschlagenen Weges bedient.

Nach Bunsen geschieht die Trennung und Bestimmung des Palladiums auf folgende Weise: die nach Ausfällung des reinen Platinsalziaks aus dessen Filtrat mit Zink gefällten Metalle werden mit Salpetersäure behandelt, wodurch nur Kupfer und Palladium gelöst werden sollen; schüttelt man die möglichst neutrale salpetersaure Lösung mit Quecksilber, so wird nur Palladium ausgeschieden; dieses wird vom Ueberschuss des Quecksilbers durch Glühen getrennt und hernach als Metall gewogen. Leider konnte ich ausser dieser einen Notiz Nichts Näheres über jene elegante Trennungsmethode aus-

1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 261; Jahresbericht 1867, 314 und 854.

findig machen; Bunsen selbst in seiner Arbeit über Rhodium erwähnt ihrer nicht.

Folgende mit beträchtlichen Materialmengen angestellte Versuche lehrten aber, dass auf jene Weise nie reines Palladium zu gewinnen möglich ist.

Etwa ein russisches Pfund (= 410 grm.) mit Zink gefällter trockner Rückstände wurden wiederholt mit reiner Salpetersäure von 1,20 unter Erwärmung behandelt, sodass nach erfolgter Digestion die braune saure Lösung abdecantirt und auf den Rückstand ebenso viel frische Säure gegossen wurde. Die vereinigten sauren Flüssigkeiten wurden auf dem Wasserbade zur Verjagung der Säure fast zur Trockne verdampft; beim Wiederauflösen des Abdampfrückstandes in Wasser bleibt stets eine gewisse Menge eines schmutzig gelbbraunen pulvrigen Rückstandes unlöslich nach; er besteht wohl zu meist aus basischen Salzen des Palladiums. Längeres Kochen desselben mit Wasser unter Hinzufügung von wenig Salpetersäure löst den grössten Theil wieder auf; vom letzten unlöslichen gelbweissen Rückstand wurde abfiltrirt und die Lösung in einem mit gut schliessendem Kork verschlossenem Kolben mit reinem Quecksilber geschüttelt. Schon die ersten hineinfallenden Tropfen Quecksilber erleiden dabei eine schnelle Veränderung, indem sie sofort allen Metallglanz und ihre Tropfengestalt verlieren und sich ganz unreinem Quecksilber ähnlich mit einer dicken grauen Haut bedecken. Beim geringsten Schütteln zertheilt sich das Quecksilber fast momentan zu einem ganz feinen grauschwarzen körnigem Pulver; nach anhaltendem Schütteln setzt sich beim Stehenlassen auf die untere quecksilberhaltigere Schicht des Amalgams ein impalpables dunkelbraunes Pulver ab, welches das nachherige Filtriren sehr erschwert. Selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Quecksilber und anhaltendem wiederholtem Schütteln gelang mir nur ein Mal die vollständige Entfärbung der Lösung, so zwar, dass diese mir nur die Gegenwart von Kupfer durch eine grüne, beim Stehen unter Abscheidung eines schmutziggelblichen flockigen Niederschlages fast

rein blaugrüne Färbung anzeigte; in allen anderen Fällen wird beim Schütteln des mit Salzsäure angesäuerten ursprünglichen Filtrats vom Platinsalmiak die Farbe der Lösung nur wenig verändert; meist wird sie heller, bleibt aber wegen des bedeutenden Eisengehalts tingirt.

Nach Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen des Quecksilberniederschlags bildet dieser meist ein graues, halbweiches amalgamartiges Magma, von einem sehr feinen dunkelgrünlich braunen Pulver bedeckt; durch geringen Druck lässt sich eine grosse Menge Quecksilber auspressen, wobei das Amalgam bedeutend an Volum verliert; bei Anwendung einer kleinen Presse liess sich bei weitem der grösste Theil Quecksilber entfernen. Der Rückstand gleicht dann einem dichten sehr brüchigem Kuchen.

Die in den ersten Versuchen erhaltenen Amalgame wurden direct im Porcellantiegel bei lose aufgelegtem Deckel im Kohlenfeuer, eines kleinen Windofens geglüht; bei zufälliger Unterbrechung des Glühens bemerkte ich an den inneren Wänden und der unteren Fläche des Tiegeldeckels nach Verflüchtigung des Quecksilbers eine Menge recht schön ausgebildeter nadel- und säulenförmiger Krystalle von hohem Glanze; diese erwiesen sich vollkommen luftbeständig, geruchlos und hart; eine Osmiumverbindung, wie ich anfangs vermuthete konnte es demnach nicht sein. Das Volum des Amalgams war auf ein Minimum geschwunden, weiteres Glühen verflüchtigte jene Krystalle vollständig. Es blieben etwa 3 grammes eines harten, grauen sehr porösen Metalls nach, welches im Knallgasgebläse wider Erwarten einen so hohen Grad von Schwerschmelzbarkeit zeigten, dass schon dieser Umstand allein gegen die Existenz von reinem Palladium sprach, welches allen Angaben nach das leichtschmelzbarste von allen Platinmetallen sein soll.

Fast genau ebenso verhielt sich eine aus derselben Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausschütteln mit Quecksilber erhaltene und von diesem durch Glühen befreite Metallquantität von circa 8 grm. Zum Schmelzen dieser geringen Mengen von 3 respective 8 grm.

einer jeden für sich im Knallgasgebläse war eine Zeit erforderlich binnen welcher ich häufig 2 — 3 Pfund reinen Platins schmelzen konnte. Beide Metallreguli waren glänzend weiss und dem reinen Platin vollkommen ähnlich, besaßen aber gänzlich verschiedene physicalische Eigenschaften; während sich der kleine Regulus äusserst ductil erwies und sich leicht zu einem dünnen Blättchen auswalzen liess, zeigte der grössere von 8 grm. eine hohe Sprödigkeit, so dass schon bei dem ersten Durchgang durch die Walzen ein Zerbröckeln eintrat und es schliesslich nur mit grösster Mühe gelang einen geringen Theil in Form einer gänzlich durchlöcherten nach allen Richtungen zerrissenen dünnen Lamelle zu erhalten. Alle diese Eigenschaften wiesen deutlich darauf hin, dass hier eine Metalllegirung und Nichts weniger als ein reines Palladium vorlag, welches eines der ductilsten und walzbarsten Metalle sein soll.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des grösseren Regulus gleich nach dem Schmelzen ergab auch ein jene Vermuthung vollkommen bestätigendes Resultat; zwei untereinander gut übereinstimmende bei 22,5° C. ausgeführte Bestimmungen liessen als Mittel 18,19 finden, eine Zahl, welche fast genau das Mittel der specifischen Gewichte der Palladium und Platingruppe bildet.

Die zusammengesetzte Natur jener Metallstücke erhellte noch besser aus der chemischen Untersuchung. Trotzdem dieselben ursprünglich vermittelt ziemlich schwacher Salpetersäure (1,20 sp. G.) aus den gefällten Rückständen extrahirt worden waren, so erwiesen sie sich nach dem Schmelzen und Auswalzen vollkommen unlöslich sowohl in starker Salz- oder Salpetersäure; Königswasser löste sie fast vollständig. Die quantitative Bestimmung des Platins ergab für das kleinere Stück einen Gehalt von 68,9%, für das grössere, dessen specifisches Gewicht zu 18,19 gefunden war, von 60,39%. Die Bestimmung des Palladiums in Letzterem durch Fällung des möglichst neutralen Filtrats vom Platinsalmiak mit Cyanquecksilber gab merkwürdigerweise nur die geringe Menge von 8,06% dieses Metalls.

Unter Einhaltung derselben Bedingungen unterwarf ich nochmals ein Pfund grösstentheils aus Erzen stammender durch Fällung mit Zink erhaltener Platinrückstände der Extraction mit reiner aber etwa doppelt so starker Salpetersäure (40° Beaumé). Dieses Mal gelang es mir nach dem ersten lang andauerndem Schütteln mit Quecksilber eine fast rein grünlichblaue Lösung zu erhalten.

Die Trennung des Quecksilbers aus dem Amalgam, nachdem wie früher angedeutet die grösste Menge desselben mechanisch durch Pressen entfernt war, geschah durch Erhitzen in einer schwer schmelzbaren Glasretorte, in der Absicht das Quecksilber durch einfache Destillation rein zurück zu gewinnen. Zu meiner grossen Verwunderung konnte aber auf diese Weise nur der kleinste Theil desselben als Destillat rein erhalten werden, sondern bei weitem der grösste Theil setzt sich im Halse der Retorte als halb krystallinischer grauer mit Quecksilberkügelchen durchsetzter dicker Anflug an, der sich nur durch starkes Reiben mit dem Glasstabe von den Glaswänden trennen lässt. Schon mit blossen Auge bemerkt man darin unzählige feine glänzende Nadeln, welche während der Destillation einen Theil des Retortenhalses als weisser krystallinischer Anflug bedecken. Offenbar sind es dieselben Krystalle, welche ich bei den ersten Versuchen während des Glühens im Tiegel entdeckt hatte. In der Vorlage sammelt sich nur wenig metallisches unreines von einem grauen krystallinischen Pulver bedecktes Quecksilber.

Die Trennung dieser Krystalle vom Quecksilber ist wegen der gleichen Flüchtigkeit beider mit Schwierigkeiten verbunden. Durch vorsichtiges Destilliren in einer etwas abwärts geneigten böhmischen Glasröhre im Kohlensäurestrom gelang es mir nur unvollkommen eine kleine Menge des weissen krystallinischen Körpers reiner zu erhalten; das Quecksilber sublimirt schneller fort als die Krystalle; diese werden durch Erhitzen gelblich und sublimiren ohne zu schmelzen entweder in starkglänzenden farblosen Nadeln oder wenn die Operation schneller geschieht in Form dicken weissen Dampfes, welcher sich zu einem schweren dichten weissen Pulver absetzt. Die

weitere Untersuchung gerade dieser Krystalle habe ich vorläufig noch unterlassen müssen, mich aber an ganz ähnlichen aus dem durch directes Schütteln des salzsauren Filtrats vom Platinsalmiak mit Quecksilber erhaltenen Amalgams überzeugt, dass sie wahrscheinlich nur Quecksilberoxychloride sind, denen nur mechanisch mitgerissene Spuren von Platinmetallen anhaften.

Nach starkem Glühen über einem Dreibrenner bis zum Erweichen des Glases bleibt in der Retorte eine im Vergleich zum Volumen des Amalgams höchst geringe Menge eines schwarzen lockeren Metallpulvers nach. Dasselbe enthält immer — vielleicht ausser Osmium und Ruthenium — sämtliche Metalle der Platingruppe, da Königswasser nur einen Theil dieses Gemenges auflöst, eine ziemlich beträchtliche Quantität aber eines schwarzen Rückstandes wahrscheinlich in Form unlöslicher Oxyde, oder als Legirungen von Iridium und Rhodium unlöslich nachbleibt. Ob allein die Anwendung starker Salpetersäure die Ursache davon ist, dass die ebenfalls durch Quecksilber aus dem salpetersauren Auszug der Rückstände ausgeschiedenen und darauf zu einem Regulus verschmolzenen zwei Metallstücke im Gegensatz zu dem durch Destillation in der Retorte erhaltenen Metallpulver vollkommen löslich waren, kann ich vorläufig nicht genügend erklären; wahrscheinlich — und mit ähnlichen Erscheinungen hat man es oft bei den Platinmetallen zu thun — spielt auch hier die wechselnde Zusammensetzung der Platinrückstände je nach der Natur der verarbeiteten Erze, sowie die Massenwirkung eine Hauptrolle.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich demnach:

1. dass aus dem in feinsten Vertheilung befindlichen Metallgemisch, wie es durch Zink aus dem Filtrat von reinem Platinsalmiak ausgeschieden wird, unter keinen Umständen durch verdünnte oder stärkere Salpetersäure von den anderen Beimengungen unedler Metalle, wie Cu u. A. von den Platinmetallen allein Palladium ausziehbar sei; dass vielmehr Salpetersäure aus jenem beinahe alle Platinmetalle enthaltenden Gemenge ein jedes in wechselnden Quan-

titäten auflöst, je nach dem relativen Verhältniss derselben untereinander und zur Menge der unedlen metallischen Beimengungen.

2. Dass aus einer fast sämtliche Platinmetalle enthaltenden möglichst neutralen salpetersauren Lösung, jene sämtlich durch Schütteln mit Quecksilber gefällt werden, damit höchstwahrscheinlich ein wirkliches Amalgam bildend. Ob sich dadurch wenigstens alle unedlen Metalle von den edlen trennen lassen ist fraglich, und weil, wie oben bemerkt, aus noch nicht aufgeklärten Ursachen in den seltensten Fällen die Ausscheidung der edlen Metalle aus einer Lösung durch Quecksilber eine vollkommene ist, so wird sich schwerlich eine anwendbare Methode darauf gründen lassen, um so mehr, da, wie später gezeigt werden soll, die Trennung der Metalle von einander durch Hinzubringen eines Metalls wie Quecksilber sehr erschwert wird, indem ein Theil des Letzteren während der Entfernung desselben durch Destillation, trotz heftigen Glühens unter Bildung einer sehr beständigen Verbindung bei den edlen Metallen zu verbleiben scheint.

Behufs genauerer Untersuchung des nach Entfernung des Quecksilbers nachbleibenden Rückstandes, wurde noch mehr Amalgam dargestellt und benutzte ich dazu direct das Filtrat vom ausgeschiedenen Platinsalmiak, welches sich beim Schütteln mit Quecksilber genau so verhält, wie es oben für die salpetersauren Auszüge der zuvor gefällten Platinrückstände angegeben ist. Der Rückstand des Amalgams nach Verjagung des Quecksilbers wurde nach langem Erhitzen in der Retorte nachträglich längere Zeit in einem Porcellantiegel auf dem Gasgebläse geglüht, wobei nicht die mindeste Veränderung mit ihm vorging. Darauf wurde mit reiner Salzsäure erwärmt; wider Erwarten löste diese Etwas daraus auf, indem sie sich gelb und weiter gelbbraun färbte; eine Gasentwicklung war dabei nicht zu bemerken. Die gefärbte Lösung wurde abdecantirt und so oft neue Salzsäure auf den Rückstand gegeben, bis dieselbe sich beim Erwärmen nicht mehr färbte, dann filtrirt und ausgewaschen. Durch Verdünnen ging die gelbbraune Farbe in eine schön rosaroth über;

eine ebenso schön gefärbte Lösung erhielt man, wenn der nach Abdampfen zur Trockne bleibende gelbbraune krystallinische Rückstand in Wasser gelöst wird. Zusatz von Salzsäure bringt abermals eine gelbliche Färbung hervor, Erscheinungen, welche jedenfalls auf eine Beimengung von Rhodiumchlorür deuten.

Die filtrirte Lösung wurde dann mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Chlorammonium versetzt, etwas concentrirt und stehen gelassen; statt des erwarteten Niederschlages, etwa eines Platinmetallsalmiaks, entstanden in der Flüssigkeit dendritisch vereinigte gefärbte Krystallnadeln, die sich bei näherer Untersuchung als Chlorblei erwiesen¹⁾. Da die Flüssigkeit noch mehr davon enthalten konnte, wurde sie mit Schwefelsäure versetzt und zur Trockne verdampft, und der braungefärbte pulvrige Rückstand so lange mit ganz verdünntem Alcohol ausgewaschen, bis derselbe farblos filtrirte. Nach Abdampfen des gelbbraunen Filtrats schieden sich beim Erkalten schöne pfeilartige concentrisch gruppirte Nadeln von ziemlicher Härte und rein hellbrauner Farbe aus. Einmal ausgeschieden schienen sie ziemlich schwer in Wasser löslich zu sein. Dabei war in der Flüssigkeit ein feines schwarzes Pulver zu erkennen, wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung während des Abdampfens oder der Reduction durch Alcohol herrührend. Bei allmählichem Abdampfen im luftleeren Raum wurden dieselben homogenen gelbbraunen langen Nadeln erhalten, welche, unlöslich in kaltem Alcohol, aber löslich in Wasser, sich absolut frei von Blei und Schwefelsäure zeigten. Sie müssen nach Abgiessen der Mutterlauge und Abwaschen mit wenig Wasser und Alcohol schnell zwischen Fliesspapier getrocknet werden, da sie sich bei längerem Liegen auf Letzterem in Gegenwart von

1) Offenbar stammt das Blei aus dem zum Fällen der Platinmetalle angewandten Zink, welches als Handelswaare oft bedeutende Mengen jenes Metalls enthält. Obgleich mich ein besonderer Versuch lehrte, dass eine Lösung von salpetersaurem Blei nicht im Mindesten durch Schütteln mit Quecksilber verändert wird, bewirkte dennoch in diesem Falle die Ausscheidung der übrigen Platinmetalle ein Miteingehen von Blei in den Quecksilberniederschlag.

Alcohol unter Hinterlassung von Metall zu zersetzen scheinen. Ueberhaupt muss es eine sehr leicht zersetzbare Verbindung sein, denn eine kleine Probe davon gab mit Wasser gekocht sehr bald eine Trübung, aus der sich ein weisslicher krystallinischer später schwer löslicher Niederschlag absetzt. In der That zeigte auch die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge beim Versuche durch weiteres Concentriren noch mehr jener Verbindung zu gewinnen, eine Zersetzung, indem sich die ganze Flüssigkeit trübte und ein schmutzig rothbraunes Pulver absetzte, welches seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Die erhaltenen Krystalle zeigten beim Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure gar keine Veränderung; eine Probe schmolz auf dem Platinblech erhitzt unter Schwärzung und Abgabe eines weissen metallisch riechenden Dampfes mit Hinterlassung eines schwarzen metallischen fest auf dem Platinblech haftenden Flecks. Leider war die Menge so gering, dass nach Anstellung verschiedener Versuche gerade genug zur Analyse nachblieb. Diese ergab, dass vorliegendes Salz eine Doppelverbindung des Palladiumchlorürchlorammoniums mit Quecksilberchlorür ist. Demnach bleibt trotz des heftigsten Glühens des ursprünglichen Amalgams der Platinmetalle ein Theil des Quecksilbers in Form einer sehr constanten Verbindung bei den Letzteren; ob dasselbe nur mit Palladium, oder wahrscheinlich auch mit allen anderen Metallen des Glührückstandes fest verbunden bleibt, müssen genauere Versuche lehren; später gemachte Beobachtungen haben es sehr wahrscheinlich gemacht.

Da ich anfangs die Gegenwart von Quecksilber in diesen Krystallen nicht vermuthen konnte, wurde zuerst eine Metallbestimmung durch Reduction im Wasserstoffstrom ausgeführt; leider blieb mir in Folge dessen zu wenig Substanz übrig, um ausser der folgenden nicht ganz zufrieden stellenden Analyse eine wiederholte Bestimmung der anderen Elemente zu unternehmen.

Die erste Analyse resp. Metallbestimmung geschah durch einfaches Glühen der Krystalle im Kugelrohr in einem Strom von

Wasserstoffgas. Die Substanz hatte vorher Tage lang im Exsiccator über Schwefelsäure gelegen und enthält kein Krystallwasser. Beim Erwärmen entweichen erst viel weisse Dämpfe von Chlorammonium, während die Krystalle theilweise schmelzen; weiter folgen dann noch dichtere schwere weisse Nebel, welche sich in dem kälteren Theil der Kugelhöhle zu einem weissen feinpulverigen Sublimat verdichten; dieses schmilzt in stärkerer Hitze unter Gelbwerden zu hellgelben öligen Tröpfchen, die sich langsam verflüchtigen; dem weissen Sublimat mischt sich später ein schwarzgrauer metallisch glänzender Anflug zu, den ich nur unvollständig auf die Weise auffing, dass ich eine weitere Röhre über das ausgezogene Ende der Kugelhöhle stülpte; der weisse Anflug erwies sich in Wasser und Säuren unlöslich, wurde aber durch Ammoniak schwarz, war also Quecksilberchlorür, während der metallische Anflug sich unter der Loupe leicht als Quecksilber erkennen liess. Nach beendeter Zersetzung bildete der Inhalt der Kugel eine mattgraue hie und da silberweiss glänzende Schicht, auf welcher der übrige durch langsames Erhitzen zersetzte Theil in der Form der ursprünglichen Krystalle oder als feine dendritenartige Metallnadeln aufsass. Die so gefundene Menge Metall betrug 15,12% und zeigte die bekannte Eigenschaft des reinen Palladiums, Wasserstoff unter starker Erwärmung und selbst Formveränderung zu absorbiren, in auffallend hohem Grade.

Zur Bestimmung möglichst aller in jener Verbindung vorhandenen Elemente wurde der Rest der Krystalle in einem Verbrennungsrohr mit frisch ausgeglühtem chemisch reinem Aetzkalk und kohlensaurem Natron gemengt und geglüht, während ein langsamer Strom von Kohlensäure darüber geleitet wurde. Ueber das herabgebogene und etwas ausgezogene Ende des Rohres wurde zur Aufnahme von metallischem Quecksilber ein vorher gewogenes leichtes U-Röhrchen gestülpt; doch erwies sich diese Maassregel überflüssig, da sich sämmtliches Quecksilber nach beendeter Destillation in dem ausgezogenen Ende des Verbrennungsrohres festgesetzt fand. Letzteres wurde abgeschnitten und erst mit, dann ohne Quecksilber ge-

wogen. Leider wurde der geglühte Röhreninhalt, anstatt behufs der Chlorbestimmung, denselben direct mit Wasser zu extrahiren und in der wässrigen Lösung das Chlor zu bestimmen, in verdünnter Salpetersäure gelöst; dadurch löste sich aber auch dank der feinen Vertheilung alles Palladium mit auf, was man an der starkgelben Färbung der Lösung erkannte. Aus letzterer wurde dann das Chlor mit Silberlösung gefällt, wodurch aber auch Spuren des Palladiums mitgerissen wurden¹⁾.

Die Chlorbestimmung fiel etwas zu niedrig aus, da trotz wiederholten Filtrirens ein kleiner Theil des Niederschlages durch das Filter verloren ging. Nach Entfernung des Silberüberschusses aus dem Filtrat vom Chlorsilber durch Salzsäure, wurde mit Schwefelwasserstoff-Schwefelpalladium gefällt, filtrirt und im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Da die hierbei gefundene Metallmenge für die Formel, auf welche die Quecksilber- und Chlorbestimmung ziemlich gut passen, viel zu gross war, wurde jener Metallrest mit Salpetersäure extrahirt, wonach in der That ein kleiner Rückstand blieb, dessen Gewicht von der zuerst gefundenen Menge abgezogen, nunmehr für Palladium eine der Theorie näherkommende Zahl ergab.

Die gefundenen Werthe stimmen ziemlich annähernd mit der Formel $\text{PdCl}_2 \cdot 5\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ überein:

gefunden	berechnet
$\text{Pd} = 12,1\%$	$11,5\%$
$\text{Cl} = 33,5$	34,8
$\text{Hg} = 43,7$	43,6

und wäre es demnach ein neues Doppelsalz von Palladiumchlorür-

1) Man erkennt dieselben, wenn das aus dem Chlorsilber reducirte Metall in Salpetersäure gelöst wird; die von Säure befreite eingedampfte wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Jodkalium einen durch etwas Jodpalladium graugefärbten Niederschlag von Jodsilber, und die überstehende Flüssigkeit ist von freiem Jod gelblich gefärbt. Offenbar ist der hierdurch entstehende Fehler nur ein geringer.

Quecksilberchlorür-Chlorammonium. Leider konnte ich aus Mangel an Material die Untersuchung dieses Salzes nicht wiederholen, auch habe ich es trotz dahinschlägiger Versuche nicht wiedererhalten können.

Der in der ersten Analyse dieses Doppelsalzes, in welchem nur das Palladium durch Glühen im Wasserstoffstrom zu bestimmen versucht war, zu hoch gefundene Metallgehalt, liess vermuthen, dass auch hier, wie es für den Destillationsrückstand des ursprünglichen Amalgams constatirt worden war, trotz heftigsten Glühens ein Theil vom Quecksilber in einer sehr beständigen Verbindungsform zurückgeblieben sein mochte. Das Gewicht jener kleinen Menge Metall blieb selbst nach wiederholtem Ausglühen in Wasserstoff ganz constant. Zur Nachweisung des Quecksilbers, wurde das Metall in Königswasser gelöst, wobei eine sehr geringe Quantität metallisch glänzender Flitterchen unlöslich nachblieben; der zur Trockne gedampfte Rückstand gab dann mit Soda gemengt und im Röhrchen geglüht einen deutlichen Beschlag von Quecksilberkügelchen.

Der in Salzsäure unlöslich gebliebene Theil des Destillationsrückstandes vom Amalgam wurde mit Königswasser erschöpft, vom Unlöslichen abfiltrirt und das Filtrat zur Scheidung des Platins nach der oben angegebenen Methode behandelt. Das Filtrat vom Platinsalmiak wurde zur Trockne gedampft und die rückständige Salzmasse zur Entfernung der Hauptmasse Chlornatrium mit einem Gemisch gleicher Volumina Alcohol und Wasser digerirt; aus dem dunkelrothbraun gefärbten Auszug erhält man nach dem Concentriren und Erkaltenlassen neben viel Chlornatrium und Chlorammonium eine schöne ziemlich homogen aussehende aus feinen gelbbraunlichen Nadeln bestehende Krystallisation; die Mutterlauge gibt noch mehr jedoch sehr unreines Product. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässrigem Alcohol und dann aus Wasser gelingt es diese Substanz in zum Theil grossen, dicken, wohlausgebildeten vierseitigen Säulen zu gewinnen; diese haben, wenn sie bei langsamer Krystallisation sich in grossen einzelnen Individuen ausscheiden, eine rein

lauchgrüne bis dunkelschwarzgrüne Farbe; kleine Krystalle zeigen je nach dem Auffallen des Lichts eine Art Dichroismus und ein bronzeähnliches Schillern. Aus einer concentrirten Lösung scheidet sich bei schnellem Erkalten eine aus feinen verfilzten seidenartigen Nadeln bestehende Krystallmasse aus, die auf Papier getrocknet gelblichgrün bis gelbbraun aussehen. Dieser schöne Körper ist das zuerst von Wollaston dargestellte Palladiumchlorür-Chlorammonium. Nach den von mir angestellten Versuchen und Analysen enthält dieses Salz, entgegen der Angabe von Kane (vergl. Gmelin-Kraut 6. Auflage, Bd. III, pag. 1244) kein Krystallwasser und kommt ihm die Zusammensetzung nach der Formel $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ zu. Das lufttrockne Salz verändert sich und sein Gewicht weder während des Trocknens im Exsiccator über Schwefelsäure, noch nach anhaltendem Erwärmen bis auf 110°C . In Wasser löst es sich fast momentan zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit auf; auch in wässernhaltigem Alcohol ist es leicht löslich, aber fast unlöslich in absolutem Alcohol. Lässt man eine reine Lösung dieser Krystalle oder noch besser eine solche, wie die Mutterlauge von der ersten Krystallisation, die noch andere Salze gelöst enthält, langsam an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Salz in wenigen aber einzeln gut ausgebildeten, dicken fast schwarzgrünen Säulen aus, welche sich leicht einzeln aus den fremden Beimengungen herauslesen lassen und, ein Mal umkrystallisirt, ein beinahe chemisch reines Präparat geben.

Um in einer Analyse gleichzeitig den Metall- sowie den Chlorgehalt zu bestimmen, wandte ich folgende einfache Methode an, welche sich in der Folge bei allen ähnlichen Substanzen recht gut bewährt hat. Die zu analysirende Substanz kommt in die vordere Kugel des aus schwer schmelzbarem Glase geblasenen Doppelkugellochrohrs; das eine Ende des Letzteren ist mit einem constanten Wasserstoffapparate, das andere hintere Ende mit einem einfachen aus zwei grösseren Kolben bestehenden Waschapparat verbunden. In den Kolben befindet sich ein wenig Wasser, so dass das in dasselbe ein-

tauchende Ende des Gaszuführungsrohrs etwa ein Zoll tief unter der Oberfläche liegt. Durch vorsichtiges Erwärmen der in der ersten Kugel befindlichen Substanz und Reguliren des Wasserstoffstroms gelingt es sämtliche vom Gasstrom fortgerissene Nebel und Dämpfe schon in dem ersten Waschkolben zu condensiren; der grösste Theil des Chlorammoniums setzt sich in der zweiten nur durch die äussere Luft gekühlten Kugel als festes krystallinisches Sublimat ab.

Nach beendigter Zersetzung wird über das rückständige Metall ein langsamer Strom getrockneter Kohlensäure geleitet, erkalten gelassen, darauf die Kugelhöhre an der zwischen beiden Kugeln ein wenig ausgezogenen Stelle mit einem Diamanten geritzt und abgesprengt, der im abgetrennten Theil befindliche sublimirte Salmiak durch Abspülen mit Wasser mit dem Inhalt des ersten Waschkolbens vereinigt und nach dem Trocknen der Röhre zusammen mit dem anderen das reducirte Metall enthaltenden Theil der Kugelhöhre gewogen. In den vereinigten Waschwässern fällt man das Chlor mit Silberlösung und bestimmt es. Bei richtig geleiteter Operation darf nach Beendigung der Reduction das Wasser des zweiten Waschkolbens keine Spur einer Trübung mit Silberlösung geben.

Die Formel $\text{PdCl}_2\cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$

verlangt	gefunden	
$\text{Pd} = 37,4\%$	38,0%	37,6%
$\text{Cl} = 49,9$	48,2	—

Die Differenzen rühren sicherlich von kleinen Beimengungen ähnlicher Verbindungen anderer Metalle her, da, wie oben gesagt, die entsprechenden Doppelsalze des Rhodiums und Platins ihrer Leichtlöslichkeit halber in einer Lösung vom Palladiumchlorürchlorammonium durch Krystallisation von Letzterem sich nie absolut trennen lassen. Das nach vollendeter Reduction in der ersten Kugel bleibende Metall bildet einen Haufen metallisch glänzender etwas dunkler wie Silber aussehender poröser Pseudomorphosen der ursprünglichen Krystalle des Salzes. In diesem Zustande zeigt das

Palladium in höchst bemerkenswerther Weise das Absorptionsvermögen für Wasserstoff. Würde man die Vorsichtsmaassregel unterlassen, nach beendeter Zersetzung das Metall nicht im Kohlensäurestrom, sondern in Wasserstoff erkalten zu lassen, so erhielte man ein viel zu grosses Gewicht, indem das während des Erkaltes vom Palladium absorbirte Wasserstoffgas vor oder während der Wägung plötzlich unter starker Selbsterhitzung zu Wasser verbrennt, welches sich an den Wänden der Kugelhöhre in Tropfengestalt absetzt und eine bedeutende Gewichtszunahme verursacht.

Das Absorptionsvermögen für Wasserstoff ist so stark, dass sich das Metall in demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur meist momentan, oft aber nach sehr kurzer Zeit unter Aufnahme von Wasserstoff intensiv, ja bisweilen bis zum Erglühen erhitzt; findet die Occlusion nicht gleich statt, so genügt ein nur augenblickliches Nähern der Flamme, oder die Berührung der Kugelhöhre mit der warmen Hand, um die Absorption einzuleiten; die dabei entwickelte Hitze ist so beträchtlich, dass man den mit der geringen Quantität von circa 0,2—0,3 grm. Metall in Berührung befindlichen unteren Theil der Kugel nicht ungestraft anfassen darf. Die Absorption erreicht ihr Maximum in kurzer Zeit; lässt man dann im Wasserstoffstrom erkalten und hält die an beiden Enden offene Röhre einige Momente an der Luft, so bemerkt man sehr bald eine der ersten gleiche Selbsterhitzung des Metalls, während sich das Innere der Kugel mit Wasserdämpfen füllt, die sich an den Wänden in Tröpfchen condensiren. Diesen Versuch kann man beliebige Male hintereinander mit demselben Effect wiederholen; doch scheint jene Fähigkeit unter gewissen Umständen oder nach längerem Liegen an der Luft in der Intensität nachzulassen. Ueber diese und ähnliche Eigenschaften des Rhodiums und Iridiums sollen zum Schluss der Arbeit einige Worte nachgeholt werden.

Auch das von der auf pag. 22, mitgetheilten Analyse des Quecksilberdoppelsalzes zurückgebliebene unreine Palladium, welches wie daselbst gezeigt, noch beträchtliche Mengen (c. 3 — 4%) Quecksil-

ber trotz wiederholten Glühens in Wasserstoff enthielt, besass dieselbe Absorptionsfähigkeit für Letzteren, indem sich jene metallische Schicht beim Ueberleiten von kaltem Wasserstoffgas unter starker Erhitzung und Volumveränderung einwärts krümmte, nach erfolgter Verbrennung aber des absorbirten Gases an der Luft wieder seine alte Form annahm.

Aus der noch stark roth gefärbten Mutterlauge von den soeben beschriebenen grünen Krystallen des Palladiumdoppelsalzes, liess sich weiter auf keine Weise irgend eine Trennung oder Reindarstellung eines der darin enthaltenden Körper bewerkstelligen, da ausser den noch beträchtlichen Quantitäten von Kochsalz und Salmiak, die gleich grosse Löslichkeit jener das grösste Hinderniss bildeten. Zudem sind auch wie ich mich durch Versuche überzeugt, einige der fraglichen Verbindungen in Form von Quecksilberdoppelsalzen vorhanden, welche ihrerseits selbst im Falle der Möglichkeit von Gewinnung derselben, doch wahrscheinlich, wie es das Beispiel des Palladiumquecksilberdoppelsalzes voraus sehen liess, nur ein quecksilberhaltiges Metall liefern würden, und somit ihr Interesse als Mittel zur Darstellung reiner Metalle verloren hatten.

b. Darstellung von Palladium durch Fällung als Cyanpalladium mittelst Cyanquecksilber.

Nach den mangelhaften Resultaten, welche oben geschilderte Versuche der Gewinnung reinen Palladiums ergaben, entschloss ich mich eine grössere Menge Palladium durch Fällung mit Cyanquecksilber zu gewinnen. Dieses voraussichtlich ganz reine Präparat sollte mir als Vergleichsobject für später nach anderen Methoden dargestellte Metallproben dienen. Bekanntlich soll allen Angaben zufolge das Palladium das einzige der Platinmetalle sein, welches durch Cyanquecksilber in neutraler oder schwach saurer Lösung gefällt wird; schon der Entdecker des Palladiums soll diese Methode zur Trennung desselben von den andern Platinmetallen benutzt haben,

wie denn auch nachher diese Reaction nicht nur zur Gewinnung des Palladiums aus den Erzen, als auch zur quantitativen Trennung von den meisten Metallen allgemein empfohlen worden ist.

Meine in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen haben mich aber von der Unbrauchbarkeit jener Methode überzeugt; es mag sein, dass die quantitative Fällung als Cyanpalladium durch Quecksilbercyanid aus einer Lösung, die ausser Palladium Nichts Anderes enthält, nach Rose sehr genaue Resultate geben soll, allein reines Palladium aus einer noch andere Platin- und unedle Metalle enthaltenden Lösung auf diesem Wege darzustellen, glückt nicht. Gerade aber das Kupfer, von welchem das Palladium nach H. Rose allein nicht getrennt werden kann, ist nach meinen Versuchen kein Hinderniss dafür; allein die Gegenwart grade der Platinmetalle, vor allem des Platins selbst macht jene Methode unanwendbar, wenn es sich um absolut reines Metall handelt.

Ein grosser Theil jener Lösung, welche, wie oben auf pag. 15 angegeben, durch Extraction der mit Eisen gefällten Rückstände mit Salpetersäure von 40° Beaumé erhalten worden war, wurde nach Verjagung der freien Säure mit reinem Quecksilbercyanid gefällt und der bekannte voluminöse käsige gelblich weisse Niederschlag gebildet; nach dem Absetzen, Decantiren und Filtriren desselben war das Filtrat rein blaugrün gefärbt; ein besonders angestellter Versuch zeigte mir, dass salpetersaures Kupfer durch Cyanquecksilber nicht verändert wird. Das vollkommen ausgewaschene Cyanpalladium, ward nach dem Trocknen, wobei es stark schwindet, im Filter eingewickelt in einem grösseren Porcellantiegel zuerst allmählig und später längere Zeit stark geglüht, wornach ein theils schwammig poröses, theils körnig krystallinisch aussehendes grauglänzendes Pulver nachblieb; dieses schmolz verhältnissmässig schwierig im Knallgasgebläse und gab einen schönen glänzenden circa 7 — 8 grm. schweren Regulus.

Schon das specifische Gewicht deutete auf Beimengungen von schwereren Metallen hin, denn während für das reine Metall all-

gemein 11,5 — 11,8 als specifisches Gewicht angegeben ist, fand ich dafür in zwei vollkommen übereinstimmenden Bestimmungen die Zahl 12,96. Die chemische Untersuchung ergab auch in der That, dass das so erhaltene Metall lange kein reines war. Zur leichteren Auflösung wurde der Regulus dünn ausgewalzt und der grösste Theil in Königswasser gelöst. Nach Verdampfung des Säureüberschusses, Filtriren und Versetzen der Lösung mit Salmiak und einem Ueberschuss von Alcohol, entstand ein reichlicher Niederschlag von rothgelbem Platinsalmiak; die quantitative Bestimmung desselben ergab, auf das angewandte Metall berechnet, allein einen Gehalt von über 20% Platin. Aus dem durch Verdampfung vom Alcohol befreiten tiefdunkelrothen Filtrat, krystallisirten beim Stehen zoll-lange dicke fast schwarzgrüne — in dünnen Individuen klar durchsichtige rein grüne — Krystalle des schönen Doppelsalzes: Palladiumchlorür-Chlorammonium $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$. In der Mutterlauge des Letzteren konnten Rhodium und etwas Iridium deutlich nachgewiesen werden. Eine Metallbestimmung des in langen viereckigen dicken Säulen krystallisirten Salzes durch Glühen in Wasserstoff im Kugelrohr bestätigte die Reinheit der Verbindung.

1,3894 grm. Substanz gaben 0,5144 grm. oder 37,02% Metall in grauglänzenden dichten der Form der ursprünglichen Säulen entsprechenden, nur dem Volum nach stark geschwundenen Stücken von ausserordentlicher Occlusionsfähigkeit für Wasserstoff. Die Formel: $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ verlangt 37,3% Pd.

Sehr merkwürdig verhielt sich jenes noch unreine zu einem dünnen Bande ausgewalzte Metall beim Erhitzen in der Gasflamme. Es genügte ein einfaches Durchziehen durch die Flamme eines Bunsen'schen Brenners — also kaum ein Erwärmen von einer halben Minute — um die glänzend glatte Oberfläche vollkommen zu verändern. Ohne anzulaufen wird die Oberfläche an zahllosen Stellen von lauter kleinen Erhebungen und Unebenheiten bedeckt, die bei nochmaligem schwachen Erwärmen in der Flamme, noch weit unter der Rothgluth sich bedeutend vergrössern, so dass sich an einigen

Stellen grosse Blasen bilden, wie man sich nachher leicht durch Eindrücke mit dem Nagel überzeugen kann. Auch in Bezug auf andere physicalische Eigenschaften zeigte dieses platinhaltige Palladium ein eigenthümliches Verhalten. Namentlich war seine Brüchigkeit eine ausserordentliche; zwei — höchstens dreimaliges Umbiegen an derselben Stelle genügte zum Abbrechen eines Stücks, deutete also auf einen hohen Grad von Sprödigkeit, während nach allen Erfahrungen und Angaben das Palladium mit das dehnbarste Metall der Platingruppe sein soll. Somit ist erwiesen, dass sich aus einer Lösung, welche neben viel Palladium auch noch mehr oder weniger der anderen Metalle enthält, durch Fällung mit Cyanquecksilber kein reines Cyanpalladium gewinnen lässt, dass also auch die quantitative Trennung jenes Metalls, wenn es, wie ja meistens in der Praxis der Fall sein wird, in einer Lösung zusammen mit mehr oder weniger der anderen Platinmetalle gemengt ist, auf diese Weise nie genaue Resultate geben kann. Nur durch Auflösen eines solchen platinhaltigen Metalls und durch Auskrystallisiren der Salmiakdoppelsalze lässt sich ein beinahe absolut reines Palladium gewinnen. Doch werden wahrscheinlich die letzten Spuren der das Palladium begleitenden und in der Form der Doppelsalze hartnäckig anhaftenden anderen Metalle, bei der bedeutenden Löslichkeit der für sich schwer — oder unlöslichen Platin- und Iridium-Doppelverbindungen, in Lösungen des Palladiumsalzes, niemals gänzlich auf diesem Wege zu entfernen sein.

c. Versuche zur Gewinnung von Palladium aus den Mutterlauen vom Platinsalmiak durch Krystallisation.

Zahlreiche Versuche in dieser Richtung mussten mich bald vollständig von der Unmöglichkeit überzeugen, auf diesem Wege eine annähernde Trennung oder sei es auch nur eine Anreicherung des einen oder anderen Bestandtheils aus der complicirt zusammengesetzten Mutterlauge zu bewirken. Bei der grossen Menge leicht lös-

licher Körper wie Chlornatrium, Chlorammonium und der Metaldoppelsalze, wäre selbst eine Behandlung mit Alcohol behufs Extraction eines Theils des störenden Kupfer- und Eisenchlorids kaum lohnend. Dampft man dagegen die Mutterlauge sammt den Waschwässern des Platinsalmiaks ein, so erhält man nacheinander verschiedenartig gefärbte krystallinische Ausscheidungen zumeist in der Form regulärer Octaëder, von Gelbroth durch Roth, Dunkelroth bis ins Violetschwarze hinein¹⁾. Alle diese Gemenge müssten doch später

1) Bei dieser Gelegenheit sei eines eigenthümlichen Präparates gedacht, welches sich zufällig — denn später konnte es nicht wieder erhalten werden — nach längerem Stehen der Mutterlaugen vom Platinsalmiak aus denselben wahrscheinlich im kalten Raume gebildet hatte. Es waren nämlich ganz ausgezeichnet einzeln ausgebildete hellröthliche bis bräunlichrothe Krystalle, deren Form ein an beiden Enden gleich gut ausgebildetes Rhomboëder oder Scalenöëder ist. Viele dieser schönen Krystalle waren in die Länge gezogen und bildeten zum Theil dünne spitze Säulen, oft wie Spiesse oder Lanzenspitzen aussiehend, zum Theil aber auch halbzolllange dicke Rhomboëder, deren Flächen meist convex gekrümmt waren oder häufig schärfere Scalenöëderkanten erkennen liessen. Sie waren vollkommen durchsichtig und luftbeständig; auf dem Platinblech erhitzt verlieren sie sofort den Glanz und ihre Klarheit, werden trübe und missfarbig und unter Zerbröcklung und wirbelnder Bewegung zersetzen sie sich unter Ausstossung dichter Salmiakdämpfe, nach dessen Verflüchtigung nur eine ganz minime Quantität leichter lockerer bandähnlicher Stückchen von schwarzgrauem Metallschwamm nachbleibt, den ich als Rhodium erkannte. Versucht man diese Krystalle umzu-krystallisiren und concentrirt die Lösung, so erhält man nur gewöhnlichen, beinahe farblosen Salmiak, dessen Ränder etwas gelblichroth gefärbt sind. Die Bildung dieses Körpers ist also nur von zufälligen Umständen, der Zusammensetzung, Concentration und Temperatur der Lösung, in welcher sie sich ausgeschieden haben, bedingt. Die Analyse bestätigte, dass es Salmiak war, dessen Form durch eine ganz geringe Beimengung von Rhodium- und einer Spur Eisensesquichlorid so auffallend verändert ist.

0,5087 grm. des lufttrocknen Salzes hinterliessen im Doppelkugelrohr im Wasserstoffstrome erhitzt 0,0100 grm. Metall; der gebildete Salmiak gab 1,3399 grm. AgCl entsprechend 0,3314 Cl. Nach Behandlung des Metalls mit beisser verdünnter Salzsäure blieben 0,0070 grm. Rhodium zurück; das durch die Säure aufgelöste war Eisen, dessen Menge somit 0,0030 grm. betrug, die Formel des Chlorammoniums

verlangt.	gefunden.
Cl = 66,35%	65,14%
	Rh = 1,37
	Fe = 0,58

wieder gelöst werden, während sich aus der an leichtlöslichen Kupfer und Eisensalzen reicheren Mutterlauge das ebenfalls ausnehmend leicht lösliche Palladiumdoppelsalz noch schwieriger gewinnen liesse. Ich kann darum nicht vollständig mit Claus übereinstimmen, wenn er (Beiträge p. 58) es für durchaus unpractisch findet, beim Arbeiten im Grossen aus den Mutterlaugen die übrigen Metalle durch Eisen abzuscheiden, indem man dabei den Vorthail aufgebe, diese Metalle in Lösung zu haben. Eine Verarbeitung der Mutterlaugen vom Platin nach der Methode, welche Claus für die quantitative Analyse des Platinerzes angegeben, würde im Grossen viel zu grosse Kosten und Mühe verursachen, ohne dass man dabei, wie schon oben gezeigt und in der Folge noch deutlicher bewiesen werden soll, gleich reine Metalle erhält. Der Vorthail der oben citirten Methode der Platinscheidung, gleichsam mit einem Schlage ein chemisch reines Metall zu haben, wird durch das Hinzubringen von grossen Mengen Chlornatrium zur Mutterlauge kaum geachmälert; und da das Verarbeiten der mit Eisen gefällten Metalle gar keine besondere Schwierigkeit in Bezug auf Wiederauflösen derselben bietet, dagegen aber die ganze Arbeit durch die enorme Reduction der bedeutenden Flüssigkeitsvolumina zu einem geringen Häufchen gefällter Metalle ohne alles Abdampfen oder Krystallisiren, in jeder Beziehung Vorthaile bietet, so kann Claus' Rath nur bedingten Werth haben, nämlich bei solchen Erzen, welche an und für sich reicher an edlen Metallen sind, oder für Verarbeitung von altem Platin.

Ein in ähnlich veränderter Form auftretender eisenchloridhaltiger Salmiak ist in Gmelin-Kraut's Handbuch III, 378 beschrieben, welcher nach Geiger ebenfalls in morgenrothen je nach geringerem oder grösserem Eisenchloridgehalt in spitzen oder stumpfen Rhomboëdern krystallisirt. Der Eisenchloridgehalt eines solchen Präparats schwankt je nach der Menge des zur Salmiaklösung zugesetzten Eisenchlorids von 0,85 — 5,12%.

d. Verhalten der gefällten Platinrückstände zu Salzsäure und Verarbeitung der dadurch entstehenden Lösungen auf Palladium.

Die in diesem Abschnitt unter a. mitgetheilten Erfahrungen bezüglich der verhältnissmässig leichten Löslichkeit des durch metallisches Quecksilber gefällten Gemenges von Platinmetallen in verdünnter und starker Salpetersäure bestimmten mich auch die Einwirkung der Salzsäure auf die direct mit Eisen gefällten Rückstände genauer zu prüfen. Es war bis jetzt allgemein üblich die durch Zink oder Eisen ausgeschiedenen Platinmetalle, bevor sie zur weiteren Verarbeitung kamen, mit Säuren, besonders Salzsäure zu kochen, um dadurch die unedlen Metalle besonders das Eisen wegzuschaffen. Claus schlägt dazu selbst verdünntes Königswasser vor, wobei aber wie Er sagt, neben Gyps, Eisen, Thonerde, Kupfer auch etwas Palladium gelöst werde. Gelegentlich solcher Fällungen von Rückständen durch metallisches Eisen oder Zink, bemerkte ich oft, dass das vollkommen ausgewaschene schwarze Pulver auch wenn es vorher der vorläufigen Reinigung halber mit Salzsäure behandelt worden, beim Liegen an der Luft im offenen Trichter oder Filter, bei erneuertem Waschen mit Wasser Letzteres intensiv rosaroth färbte. Dieselbe Erscheinung wiederholte sich, wiewohl im schwächeren Maasse, nachdem die Rückstände längere Zeit trocken an der Luft auf demselben Filter gelegen hatten. Diese schöne und intensive rosa bis himbeerrothe Färbung, welche durch die Gegenwart von viel Kupfer und Eisen häufig verdeckt ist, deutete auf Rhodium und vielleicht andere Platinmetalle hin, was um so merkwürdiger erschien, als von keinem einzigen derselben, welches wie das Rhodium sogar in Königswasser für unlöslich gilt, eine Löslichkeit in verdünnter Salzsäure oder vielmehr eine so leichte Oxydirbarkeit bekannt ist. Folgende Beobachtung beweist, dass entweder bei der Reduction aus saurer Lösung durch Eisen die Platinmetalle nicht alle in metallischer Form ausgeschieden werden, vielleicht weil sie sich gleich darauf theilweise

durch Einwirkung der Chloride des Kupfers und Eisens oxydiren, oder aber schon die Feuchtigkeit allein bei Abwesenheit jeder Säure hinreicht, um dank der feinen Vertheilung der Metalle eine Oxydation derselben zu bewirken.

Ein Theil des directen mit Salzsäure angesäuerten Filtrates von Platinsalmiak wurde mit reinem Claviereisendraht reducirt und die zuerst ausgeschiedenen Metalle in der bekannten Röhrenform von der noch nicht entfärbten Flüssigkeit getrennt, mit Wasser abgespült, mit Salzsäure wiederholt ausgekocht, endlich mit kochendem Wasser auf dem Filter ausgewaschen und zum Trocknen hingestellt. Obgleich dieser zuerst abgeschiedenen Portion nur wenig Kupfer und Eisen beigemischt war, zeigte dennoch eine geringe Wasserstoffentwicklung beim Kochen mit HCl die Lösung eines dieser Metalle an, während die Säure sich schön rosaroth färbte. Das Kochen wurde fortgesetzt bis neu aufgegossene Quantitäten Salzsäure absolut farblos blieben. Unterdess wurde die vorher abgegossene noch gefärbte Mutterlauge weiter mit Eisendraht behandelt und die hierbei gewonnenen Metalle nach genau derselben Bearbeitung mit Säure und Waschen mit kochendem Wasser zuletzt auf das die zuerst reducirten und inzwischen getrockneten Rückstände enthaltende Filter gespritzt. Ich war erstaunt statt reinen Wassers eine stark braunroth gefärbte Flüssigkeit abtropfen zu sehen, in welcher später beträchtliche Mengen von Palladium und Rhodium nachgewiesen werden konnten. Später habe ich auch nach der im folgenden Abschnitte mitzutheilenden Methode aus solchen bei der Arbeit im Grossen zum Zwecke der Reinigung der Rückstände und Entfernung überschüssigen Eisens etc. abfallenden salzsauren Waschflüssigkeiten, welche früher weggegossen wurden, verhältnissmässig grosse Quantitäten von ganz reinem Palladium und etwas Rhodium dargestellt, ein Beweis welche Verluste in Folge einer solchen vorläufigen Reinigung entstehen können.

Wie gross dieser Verlust unter Umständen werden kann, wird sich aus den folgenden Mittheilungen ergeben, in denen die ausser-

ordentlich grosse Löslichkeit besprochen ist, welche jene fein zertheilten, aber für sich in reinem Zustande sogar in Königswasser beinahe unlöslichen Metalle, wie Rhodium und selbst Iridium, in kalter Salzsäure bei Gegenwart von Luft zeigen.

Manche andere bis jetzt noch unaufgeklärt gebliebenen Erscheinungen und Eigenthümlichkeiten, welche namentlich die in jener rosarothten Flüssigkeit gelösten Metalle beim Wiederausfallen erkennen liessen¹⁾, sind leider noch nicht in ihrem ganzen Umfang genügend studirt, und müssten später zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht werden.

Zu meinen Versuchen diente vorzüglich eine Quantität mit Eisen gefällter Platinmetalle, die noch bedeutende Mengen Platin enthielten, wie es bei so gewonnenen Rückständen immer der Fall ist. Sie waren vorher vollkommen mit Wasser ausgewaschen und wurden nun wiederholt mit reiner kochender Salzsäure extrahirt. Die erste Auskochung ist von dunkelgrünbrauner Farbe und giebt zur Trockne verdampft, ein meistens aus Chloriden des Kupfers und Eisens bestehendes, schmutziggrünes Salz in grosser Menge. Der grosse Kupfergehalt stammt, wie oben bemerkt war, aus dem Roherze; die auffallend leichte Löslichkeit dieser Metalle wie Kupfer, Blei u. a. in Salzsäure hat Bunsen in seiner Arbeit über das Rhodium als auf Bildung elektrischer von den elektropositiven zu den elektronegativen Platinmetallen gehender Ströme beruhend erklärt.

Die weiteren Auskochungen enthalten schon bedeutend weniger Kupfer. Ihre Farbe wird immer gelbbrauner, braun, bis sie endlich in rothbraun übergeht, ein Beweis, dass sich nunmehr vorzüglich edle Metalle auflösen. Von den zahlreichen salzsauren zuvor durch

1) Wiederholt hat es sich gezeigt, dass die wieder ausgeschiedenen Metalle weder in Salz- noch Salpetersäure, ja selbst in Königswasser vollständig löslich sind, nachdem sie ursprünglich von verdünnter Salzsäure aufgelöst waren. Ob hier die Natur der Lösung, in welcher die Reduction vor sich geht, oder das Reduktionsmittel selbst, oder aber eine allotrope Modification der Metalle eine Rolle spielt?

Abdampfen vom Säureüberschuss befreien in Wasser gelösten Auszügen, habe ich anfangs besonders den zweiten und dritten gewählt, also solche, welche ihres noch bedeutenden Gehalts an unedlen Metallen wegen, die Gegenwart der mit schön rothbrauner Farbe sich lösenden Platinmetalle am wenigsten vermuthen liessen.

In Folge der recht ansehnlichen Quantitäten von Platin, Palladium und Rhodium neben wenig Iridium, welche ich im Laufe dieser Versuche in den salzsauren Auszügen fand, habe ich die Einwirkung dieser Säure noch weiter studirt um einerseits zu constatiren ob sich überhaupt auf diesem Wege jegliche Spur von Beimengungen entziehen liesse, andererseits wie weit die Löslichkeit der edlen Metalle darin gehe und in welcher Reihenfolge dieselben etwa gelöst wurden, was eventuell zu einer wenn auch annähernden Trennung derselben von einander benutzt werden könnte. Auf diesen letzteren Punkt komme ich weiter unten zurück.

Nach vielfachen Versuchen das Kupfer möglichst vollständig wegzuschaffen¹⁾, fand ich in der Oxalsäure, welche mit den meisten Metallen unlösliche oder schwerlösliche Salze bildet, ein geeignetes Fällungsmittel; zugleich stand zu erwarten, dass dadurch auch das Blei entfernt werde, da oxalsaures Blei als sehr schwer löslicher Körper gilt. In der That erhält man auf Zusatz einer concentrirten Oxalsäurelösung, in möglichst geringem Ueberschusse angewandt, sofort einen schweren, höchst feinen Niederschlag von oxalsaurem Kupfer, der sich nach einiger Zeit in sehr dichter, breiartiger zäher Form von schön hell grünlichblauer Farbe absetzt; die überstehende Flüssigkeit ist dann tief dunkel-braunroth gefärbt und giebt verdünnt mit Ammoniak versetzt, unter Entfärbung keine Spur von Kupferreaction. Erst nach längerem Stehen an der Luft bläut sich die vor dem gelbliche Lösung schwach.

Mit diesem vom Kupfer und Blei fast gänzlich befreiten, vorher

1) Schon durch blosses Stehenlassen des genügend concentrirten salzsauren Auszugs lässt sich eine grosse Menge Kupfer in Form von mit Eisenchlorid vermengten Kupferchlorids in schönen, blaugrünen Krystallen fortschaffen.

concentrirten Filtrat habe ich zahlreiche Versuche angestellt, so namentlich durch Zusatz von Chlorammonium und Krystallisiren lassen u. s. w., wenn auch nur eine annähernde Trennung der entstandenden Doppelsalze zu bewirken, meist aber ohne Erfolg.

Setzt man zu der concentrirten rothbraunen Lösung Chlorammonium, so erhält man erst keinen Niederschlag; erst auf Zusatz von etwa dem doppelten Volum Alkohol erfolgt eine rosa bis ziegelrothe, beim Stehen krystallinischer werdende, homogen aussehende Ausscheidung, welche sich aber sowohl durch die Analyse, als auch bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von vorzüglich Rhodiumhaltigen Verbindungen, nebst beträchtlichen Quantitäten von Chlorblei erwies, das entweder als solches oder höchst wahrscheinlich und wenigstens zum Theil in Form eines Doppelsalzes im Niederschlag enthalten ist. Die Untersuchung dieses Niederschlages habe ich nicht beenden können, da mir vorläufig keine Trennung seiner Bestandtheile oder seine Reindarstellung gelungen ist. Merkwürdig ist das Verhalten dieses ursprünglich so leicht löslichen Körpers, welcher nur durch viel Alkohol ausgeschieden werden konnte; denn nachdem er zum Zwecke der Analyse einige Zeit im Exsiccator gelegen hatte, erwies er sich beim Uebergiessen mit kaltem Wasser nur zum geringsten Theil zu einer rein himbeerrothen Lösung löslich, selbst kochendes Wasser vermochte nur in grosser Menge den grössten Theil zu lösen, was aber mit einer partiellen Zersetzung verbunden schien.

Im Filtrat vom Niederschlag durch Chlorammonium in alkoholischer Lösung gelang es mir nach dem Eindampfen und Umkrystallisiren des zuletzt ausgeschiedenen, schön dunkelrothen Krystallgemenges einerseits eine verhältnissmässig geringe Quantität reinen Platinsalmiaks, anderseits das schöne in dunkelgranat- bis himbeerrothen Säulchen krystallisirende Rhodiumsalz der Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ rein darzustellen (über dessen Analyse und nähere Beschreibung ausführliches im Abschnitt über Rhodium). Die Mutterlauge enthält neben kleinen Mengen desselben Salzes Palladium und den

Ueberschuss von Salmiak, deren Trennung durch weiteres Umkrystallisiren kaum zu erreichen ist.

Das ausgeschiedene Platinsalz wurde analytisch identificirt; das erhaltene Metall war leicht und vollkommen in Königswasser löslich und gab die wässrige von Säure befreite Lösung mit Salmiak den reinen, hellgelben Niederschlag.

Da auf die eben beschriebene Art keine vollständige Trennung von den lästigen unedlen Metallen bewirkt werden konnte, so versuchte ich eine solche, indem ich einen Theil derselben von Kupfer durch Oxalsäure befreiten Lösung in einem Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur mit zuvor durch Bleilösung gewaschenen Wasserstoff behandelte. In ungefähr 24 Stunden war die Lösung fast entfärbt und die Platinmetalle theils in Form von glänzenden Blättchen, theils als Pulver oder dendritenförmige Gebilde ausgefällt.

Die schwachgelbe, bis gelbbraunliche Lösung konnte also nur das beigemengte Eisen, sowie auch alle anderen unedlen Beimengungen enthalten, die Platinmetalle mussten demnach ganz rein sein. Allein wider Erwarten fand es sich, dass auch bei dieser Reaction gerade die zu entfernenden Metalle, wie Kupfer, Blei (und vielleicht noch andere) mit den edlen zusammen ausgeschieden werden, demnach das Vereinigungsbestreben der Platinmetalle zu den unedlen ein so merkwürdiges ist, dass man annehmen muss, es existire eine ähnliche Verbindungsweise zwischen ihnen, wie sie etwa der fast allen Platinmetallen in grösserem oder geringerem Maassstabe eigenthümlichen Fähigkeit der Wasserstoffabsorption gleicht. Hiermit im Einklang wäre auch das erstaunlich starke Festhalten des Quecksilbers von dem aus dem Amalgam durch Glühen vom Quecksilberüberschuss befreiten Metallrückstand, wie ich es oben constatirt habe, wonach es auch nicht gelingt aus dem daselbst beschriebenen neuen Palladiumquecksilberchlorammoniumdoppelsalz durch Glühen im Wasserstoffstrom ein von Quecksilber freies Palladium zu erhalten. Diese Erscheinungen der grossen Verwandtschaft zu den Metallen in elementarer Gestalt findet auch seine Analogie in der eigenthümlichen

festen Verbindungsform, in der sich die Metalle der Platingruppe meist in der Natur, sei es nur mit einander, oder gerade mit vielen unedlen als Eisen, Kupfer, Blei vermengt vorfinden.

Die quantitative Analyse des hellgelben sauren Filtrats der durch Wasserstoff ausgeschiedenen Metalle erwies die Gegenwart von Blei, Mangan, Zink, Eisen, Aluminium; merkwürdigerweise konnte darin kein Kupfer gefunden werden, dieses muss demnach, wie sich bei genauer Prüfung später herausstellte, in Verbindung mit den Platinmetallen niedergeschlagen worden sein. Die im Filtrate von Schwefelwasserstoffniederschläge folgende Fällung durch Schwefelammonium löste sich nicht vollständig in Salzsäure; der geringe schwarze Rückstand enthielt aber kein Kobalt oder Nickel; seine Lösung in Salpetersäure war braun gefärbt, doch gab Cyanquecksilber keine Reaction auf Palladium. Wegen der geringen Menge konnte ich die Natur jenes Körpers leider nicht genauer feststellen.

Bei der nun folgenden Behandlung der gewaschenen Metalle mit reiner kochender Salzsäure beobachtet man anfangs gar keine Färbung, in der Hitze entwickeln sich Gasbläschen, wahrscheinlich Wasserstoff, lässt man dann eine kurze Zeit erkalten, so hört die Bildung der Gasbläschen bald auf und die erst wasserhelle Säure färbt sich von oben herab intensiv gelb. Bei neuem Aufkochen verschwindet diese Färbung wieder gänzlich, um ebenso stark beim Stehen an der Luft wiederzukehren. Kocht man auf diese Art 3—4 Male mit Salzsäure aus, bis ein neuer Auszug einen nicht nennenswerthen Abdampfdruckstand hinterlässt und dampft die rein gelben Auszüge zur Trockne ein, so erhält man als Rückstand Krystalle von Chlorblei, die durch Chlorverbindungen des Kupfers grünlich braun gefärbt sind. Ein Gehalt von edlen Metallen war nicht nachzuweisen, jedenfalls konnte er nur äusserst gering sein, auch Eisen konnte durch Rhodankalium nicht gefunden werden. Aber selbst nach diesen Extractionen mit heisser Salzsäure ist der Rückstand keineswegs frei von Blei oder Kupfer; es scheint vielmehr, dass die zuvor ausgezogenen Mengen dieser Metalle in weniger fester Verbin-

dung mit den Platinmetallen, gleichsam von diesen im Moment des Gefälltwerdens durch Wasserstoff, durch Contact oder Oberflächenwirkung angezogen worden seien; wogegen die letzten Antheile nicht anders als chemisch mit den Platinmetallen verbunden betrachtet werden müssen. Denn durch weitere Behandlung des Metallgemenges mit kalter Salzsäure, so dass dasselbe nur zum Theil von der Säure bedeckt, aber zugleich der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, erhält man dunkelbraune und schliesslich immer reiner tiefroth gefärbte Lösungen, welche zum grössten Theil aus Palladium, Platin und vorzüglich Rhodiumverbindungen bestehen, denen aber immer noch merkbare Quantitäten von Kupfer und Blei anhaften.

Die Einwirkung der Salzsäure im Verein mit dem oxydirenden Einflusse der Luft, selbst bei gewöhnlicher Temperatur während blossem Stehenlassen, dauert fast unbeschränkte Zeit, so dass es wahrscheinlich ist, dass sich ein solches durch Wasserstoff gefällte Gemenge von Platinmetallen oder ein solches unmittelbar aus der Mutterlauge vom Platinsalmiak durch Eisen erhaltene schliesslich vollkommen auflösen lässt, wie ich mich auch im kleinen Maassstabe davon überzeugen konnte. Wie weiter unten im Abschnitt über Gewinnung des Rhodiums gezeigt werden soll, erstreckt sich diese langsame aber unzweifelhafte Einwirkung kalter Salzsäure bei Gegenwart von Luft nicht allein auf ein Gemenge von mit unedlen Beimengungen vermischter Platinmetalle, sondern sogar auch auf die an und für sich in reinem Zustande in Königswasser unlöslichen Metalle des Rhodiums und Iridiums, wenn sie in fein vertheilter schwammiger Form vorliegen. Bei den mit Wasserstoff ausgeschiedenen Metallen ist während der langsamen Einwirkung von Salzsäure in der Kälte keine Gasentwicklung zu merken; das fast homogene Pulver quillt dabei oft zu warzenförmigen Gebilden auf, welche beim Uebergiessen mit Wasser, wodurch die Lösung sich schön himbeerroth färbt, wieder zum ursprünglich gleichförmigen Pulver zerfallen. Je weiter man in der Zahl solcher salzsauren Auszüge geht, desto reiner tiefroth werden die Lösungen.

Aber trotzdem sich in dieser oxydirenden und lösenden Wirkung der Salzsäure mit Luft eine gewisse Reihenfolge bezüglich der in Lösung gehenden Metalle erkennen lässt, wäre es unstatthaft darauf eine Methode der Gewinnung eines oder des anderen Metalls zu gründen. Schon der stete Farbenwechsel der auf einander folgenden Auszüge aus anfangs gelbgrün, gelbbraun, röthlichbraun und weiter in rein dunkelroth lässt jene Reihenfolge vermuthen. In der That enthalten die letzten Auszüge wesentlich Rhodium, während die mittleren besonders aus Palladium, Platin und etwas Rhodium bestehen. Doch habe ich auch hierbei, selbst bei den durch Wasserstoff aus einer salzsauren Lösung der gefällten Rückstände ausgeschiedenen Metallen dasselbe gefunden, was auch Claus bei Gelegenheit der Verarbeitung ähnlicher Rückstände behauptet, dass es nämlich unmöglich bleibe durch Säuren, oder wie in meinen Versuchen, selbst durch zahllose Extraktionen mit Salzsäure alle Anthteile der Beimengungen des Eisens, Kupfers u. s. w. auszuziehen; selbst Palladium, wenn es auch vorzüglich in den mittleren Auskochungen vorwaltet, bleibt bis ganz zuletzt in deutlich nachweisbaren Quantitäten den später folgenden schwerer löslichen Metallen beigemengt.

Die Gegenwart dieser höchst wahrscheinlich in chemischer Verbindung mit den Platinmetallen eingeschlossenen unedlen Beimengungen lässt sich durch gewöhnliche Reaction schwer oder gar nicht nachweisen, vermuthlich weil dieselben in Form leicht löslicher Doppelsalze vorhanden sind. Sie lassen sich aber nachweisen — indem man durch Zusatz von Chlorammonium die entstandenen respectiven Doppelsalze durch Krystallisation zu trennen sucht, wie ich es mit den besonders Palladium neben wenig Platin und Rhodium führenden Auszügen gethan habe, und dabei schliesslich eine Krystallisation erhielt, welche neben den mir gut bekannten, sehr charakteristischen, grünbraunen bis dunkelgrünen, dichroistischen Säulen von Palladiumchlorürchlorammonium vollkommen getrennt zu Warzen vereinigte, rein blaugrüne Krystalle von Kupferchloridchlorammonium zeigte,

während in einem anderen Theil Platin als Platinsalmiak und Blei als schwefelsaures Blei nachgewiesen wurden.

Schliesslich erwähne ich noch einer Thatsache, welche, wie der Versuch mit Wasserstoff, deutlich zeigt, wie gross das — sei es nun in Folge einer Oberflächen- oder Contactwirkung, oder einer wirklich chemischen Verwandtschaft hervorgerufene — Vereinigungsstreben der Platinmetalle im Moment ihrer Ausscheidung zu anderen metallischen Beimengungen ist. Reducirt man nämlich einen Theil derselben Lösung, wie sie mir als Material zu den vorigen Versuchen gedient hat, mit ameisensaurem Natrium in der Wärme, so gelingt es auch hiemit nicht eine vom Kupfer und Blei freie Fällung von Platinmetallen zu erhalten. Das entstandene, feinpulvrige Metallgemenge ist noch viel leichter von Salzsäure in Gegenwart von Luft angreifbar, als das blos mit Wasserstoff ausgeschiedene.

III. Darstellung von reinem Palladium.

Alle bisher beschriebenen Versuche, deren Zahl in Wirklichkeit noch weit grösser war, ergaben nur auf verhältnissmässig umständliche Weise einigermaassen reines Metall. Es versteht sich von selbst, dass in Fällen, in denen man es mit sehr palladiumreichen Rückständen zu thun hat und überhaupt mehr Material zu Gebote steht, die Gewinnung reinen Palladiums und Rhodiums durch Krystallisation der schönen Salmiakdoppelsalze eine leichtere wird; doch kann bei der häufig von mir constatirten grossen Löslichkeit der übrigen für sich schwieriger löslichen Doppelsalze von Platin und Iridium in ersteren, sowie das merkwürdig hartnäckige Anhaften der ebenso leicht löslichen Eisen- und Kupferverbindungen, abgesehen von den grossen Quantitäten Salmiak und Chlornatrium, welche fast regel-

mässig das Medium bilden, aus welchem sich jene Krystalle ausscheiden, ein absolut reines Präparat im Allgemeinen entweder schwer oder nur nach wiederholtem mit Verlusten verbundenem Umkrystallisiren erreicht werden.

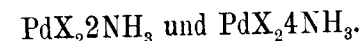
Gelänge es dagegen solche Verbindungen darzustellen, welche sich ähnlich den schwer löslichen Doppelsalzen aus einer mit fremden Salzen beinahe gesättigten Lösung durch Fällung erhalten liessen, so wäre die Darstellung, namentlich des Palladiums, eine ausserordentlich vereinfachte.

Es glückte mir endlich in den Ammoniakbasen ein wenigstens die Darstellung des Palladiums und zum Theil auch des Rhodiums vortrefflich geeignetes Vermittelungsglied aufzufinden, womit, soweit es das zuerst genannte Metall anbelangt, ausserdem eine fast quantitativ zu nennende Methode der Gewinnung ermöglicht war.

Bekanntlich gehört die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorverbindungen des Platins und der Platinmetalle zu einem der interessantesten Capitel der anorganischen Chemie; das Studium der meist complicirten Reaction hat seit Entdeckung des ersten Beispiels solcher Metallbasen, des sogenannten Magnus'schen Salzes, auch auf die übrigen Begleiter des Platins ausgedehnt, namentlich für die Theorie der Amid- und Ammoniumverbindungen die wichtigsten Ansichten und Resultate zu Tage gefördert, so dass man die erste richtige Interpretation der Natur jener Körper beinahe als den Anfang der seitdem an den glänzendsten Entdeckungen reichen, für die Entwicklung der theoretischen Anschauungen so überaus wichtigen Chemie der Ammoniakderivate bezeichnen kann. Seitdem hat sich unsere Kenntniss der Verbindungen des Platins um eine fast zahllose Menge neuer zum Theil höchst complicirt zusammengesetzter Körper vermehrt, von denen einige ihre Analoga auch bei den übrigen Metallen dieser Gruppe haben.

Verhältnissmässig weniger untersucht und bekannt sind die ammoniakalischen Verbindungen des Palladiums, deren Hauptrepräsentanten als Ausgangspunkte zur Darstellung fast aller anderen

Derivate und Salze dieser Classe von folgender typischen Zusammensetzung sind:



Diese beiden Verbindungen entsprechen in der Reihe der Platinammoniake den sogenannten Reiset'schen Basen, deren alter Namen hier beibehalten sein mag, so lange nicht aus der gemischten Nomenclatur jener Körperclassen ein von allen Chemikern conventionell festgesetzte rationelle Bezeichnung gewählt worden ist. Ohne näher auf die chemische Natur und die Vergleichung der Basen des Platins und des Palladiums einzugehen, seien hier nur der Uebersichtlichkeit wegen die Formeln der entsprechenden Verbindungen beider Metalle unter Benutzung der von Gerhardt gewählten Benennungen zusammengestellt:

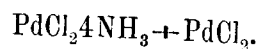
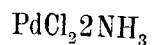
der 2. Reiset'schen Base oder nach Gerhardt der Platosaminverbindung.	der 1. Reiset'schen Base oder nach Gerhardt d. Diplatosaminverbindung.
$\text{PtX}_2\cdot 2\text{NH}_3$	$\text{PtX}_2\cdot 4\text{NH}_3$
entspricht die Palladosaminverbindung: $\text{PdX}_2\cdot 2\text{NH}_3$	entspricht d. Dipalladosaminverbindung: $\text{PdX}_2\cdot 4\text{NH}_3$

Beide Verbindungen bilden sich allgemein durch Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumsalze und zeichnet sich namentlich das unter ersterer Formel dargestellte Palladosaminchlorid oder Palladosammoniumchlorid $\text{PdCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ als recht beständiges Salz aus, dessen leichte Bildungsweise sich vortrefflich zur Darstellung von reinem Palladium eignet.

Nach einer im Jahresbericht für Chemie 1876, pag. 1075 (aus Dingler's polyt. Journal 220, 95 von J. Philipp publicirt) referirten Beschreibung des in der Fabrik von Heraeus in Hanau befolgten Verfahrens der Darstellung von Platin scheint zur Gewinnung des Palladiums ein ähnlicher, wiewohl umständlicherer Weg eingeschlagen zu sein, indem die wiederholt mit Eisen und Zink gefällt und successive von den letzten Antheilen Platin und Iridium

getrennten Rückstände zuletzt mit Königswasser von Palladium und etwas Gold befreit werden; unreines Rhodium soll zurückbleiben, während aus der Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Salzsäure Palladium abgeschieden wird. Offenbar ist hier ebenfalls das gelbe Palladosammoniumchlorid gemeint, obgleich darüber, sowie über die weitere Reinigung des Palladiumniederschlags nichts Genaueres gesagt ist.

Je nachdem bei der Einwirkung von Ammoniak auf Lösungen von Palladiumsalzen Ersteres in geringerer Menge oder im Ueberschusse angewandt wird, entstehen zwei isomere Verbindungen, welche bei der in dieser Körperklasse leider herrschenden Verwirrung der Nomenclatur je nach der Art der Auffassung verschiedene Benennungen erhalten haben. Es sind dies das Palladiumchlorür-Ammoniak oder Palladosammoniumchlorid und Palladiumchlorürammoniak mit Palladiumchlorür oder das sogenannte rothe Vauquelin'sche Salz Palladodiammonium-Palladiumchlorür, deren Isomerie folgende Formeln ausdrücken sollen:



Ersteres ist ein schönes gelbes krystallinisches Salz und bildet sich wenn zu einer Palladiumchlorürlösung Ammoniak im Ueberschuss gesetzt, oder damit gekocht wird; auf Zusatz von Salzsäure fällt dann das Salz in hellgelben feinen Kryställchen nieder. Die isomere Verbindung entsteht dagegen, wenn Ammoniak in der Kälte und in geringem Uebermaasse einwirkt als rother krystallinischer Niederschlag, der nach dem Entdecker desselben noch vielfach unter dem Namen des Vauquelin'schen Salzes bekannt ist.

Als das leichter lösliche und weniger beständige beider Salze lässt es sich leicht durch weitere Einwirkung entweder von Wärme oder mehr Ammoniak und Fällern mit Salzsäure in die gelbe Verbindung überführen, während sich umgekehrt Letzteres unter gewissen Umständen durch Auflösen in Salzsäure und Fällern mit Ammoniak wieder in die rothe Modification umwandeln lassen soll.

Nach meinen Erfahrungen scheint aber die Darstellung des rothen Salzes $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{PdCl}_2$ von Vauquelin mit Schwierigkeiten verknüpft zu sein, da sich die zur Bildung nöthige Menge zuzusetzenden Ammoniaks in den seltensten Fällen genau abschätzen lässt, die Löslichkeit aber und leichte Umwandlung des Salzes selbst kaum ein Kriterium für seine Reinheit bietet. Bei meinen Versuchen habe ich auch niemals die Bildung dieser Verbindung angestrebt, sie auch nicht ein einziges Mal zufällig erhalten können, da die Verhältnisse meistens solche waren, unter denen sich etwa entstandenes rothes Salz der Beobachtung entziehen konnte.

Auf folgende Weise ist es mir nach vielfachen Versuchen gelungen in einer einfachen mühelosen Operation beinahe die ganze Quantität des Palladiums aus den gefällten Platinrückständen in Form des gelben Palladosammoniumchlorids zu gewinnen. Es ist dabei gleichgültig, ob die Rückstände vorher mit Salzsäure und Wasser ausgekocht sind, oder nicht. Im ersteren Falle bewahrt man die salzsauren Auskochen auf, um sie besonders auf Palladium und Rhodium zu verarbeiten, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Man löst die Rückstände in Königswasser auf; die Lösung geht sehr leicht vor sich, da erstens die verhältnissmässig grosse Menge von Platin, welches, wie oben bei der Scheidungs-methode angegeben, durch das Auswaschen des Platinsalmiaks wieder in die Mutterlaugen gelangt — das Mitauflösen der übrigen mit ihm innig gemengten anderen Metalle bedingt und zweitens dazu die feine Vertheilung derselben mitwirkt. Der unlöslich bleibende Rückstand, welcher bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden ist, beträgt bei den bis jetzt verarbeiteten ausschliesslich aus dem Ural stammenden Erzen sehr wenig und wird allgemein als vorzüglich aus Iridium bestehend angesehen. Nach Verdampfen des Säureüberschusses wird die concentrirte Lösung direct mit Chlorammonium versetzt, in der Kälte stehen gelassen und das Platindoppelsalz abfiltrirt. Aus dem eingeeengten Filtrat werden nach weiterem Stehenlassen eventuell die letzten Antheile von Platinsalmiak entfernt.

Dann wird die klare dunkelbraune etwas verdünnte Lösung, welche ausser Spuren von Platin sämtliche metallische Beimengungen des Erzes enthält, bis zum Kochen erhitzt mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und noch kurze Zeit damit gekocht. Alles Eisen ist im voluminösen Niederschlage enthalten, die überstehende Flüssigkeit durch den immer sehr bedeutenden Kupfergehalt der Rückstände tief dunkelblau gefärbt. Der ausgewaschene Niederschlag ist nicht rothbraun wie reines Eisenoxydhydrat, sondern meist rein dunkelbraun gefärbt, ein Beweis, dass ausser Eisenoxyd noch andere gefärbte Oxyde beigemischt sind. Wie später gezeigt werden soll, enthält derselbe in der That nicht unbedeutende Quantitäten von Rhodium und vielleicht andere edle Metalloxyde. Doch konnte ich bis jetzt kein Palladium darin vorfinden, dieses befindet sich sämtlich als Base gelöst in der blauen Flüssigkeit. Letztere wird, da sie durch Waschwasser stark verdünnt ist, auf dem Wasserbade concentrirt; dabei kann es vorkommen, dass während der Verflüchtigung von Ammoniak sich schmutzig grünblaue Krusten absetzen, während nach dem Erkalten auf der concentrirten nunmehr grünlichblau gefärbten Lösung weisse, glänzende Krystallgebilde schwimmen, deren Zusammensetzung nicht genauer festgestellt ist; wahrscheinlich enthalten sie ein Doppelsalz oder bestehen zum Theil aus der später zu beschreibenden Rhodiumbase. Die schmutzig grünen Ränder von basischem Kupferoxydammoniak lösen sich nachher beim Erwärmen auf Zusatz von wenig Ammoniak unter Wiederherstellung der schönen tiefblauen Farbe klar auf, während von den eventuell gebildeten unlöslich gebliebenen weissen Kryställchen nöthigenfalls abfiltrirt werden muss.

Die vollkommen abgekühlte klare blaue Flüssigkeit wird alsdann mit reiner concentrirter Salzsäure angesäuert ohne beim Umrühren die Wände des Glases mit dem Glasstabe zu berühren. Im ersten Moment bleibt die gelbgrün gefärbte Mischung ganz klar; sehr bald aber fängt sie sich schwach zu trüben an, worauf dann fast augenblicklich die ganze Flüssigkeit unter Temperaturerhöhung

von einer reichlichen feinkrystallinischen Ausscheidung durchsetzt ist, aus welcher sich in kurzer Zeit ein schöner copióser gelber Niederschlag des Palladossalzes¹⁾ absetzt. In den meisten Fällen gleicht die Farbe des so gewonnenen Salzes dem reinen Platinsalmiak, d. h. sie ist rein hellgelb; nur die Art und Weise der Ausscheidung, sowie die schon mit blossen Auge sichtbare faserig nadelartige Consistenz des leichten und weniger dichten Niederschlages lässt keine Verwechslung mit jenem zu. War die Lösung vor dem Zusatz von Salzsäure genügend concentrirt und kalt, so ist das Palladium fast quantitativ im Niederschlage enthalten; aus dem grünlichen Filtrat ist es mir bis jetzt nicht gelungen namhafte oder auch nur deutlich nachweisbare Reste von Palladossalz zu gewinnen²⁾.

Ganz auf dieselbe Art können die behufs Entfernung von Eisen und anderen Beimengungen aus den gefällten Rückständen erhaltenen salzsauren Auszüge in lohnender Weise auf Palladium und sogar Rhodium verarbeitet werden, sowie auch die im vorigen Abschnitt erwähnten salzsauren Auszüge, welche durch langdauerndes Stehenlassen der Rückstände oder der mit Wasserstoff wieder ausgefällten Metalle mit kalter oder warmer Salzsäure an der Luft gewonnen waren.

Da namentlich die erstgenannten Auskochungen im Vergleich zu deren Gehalt an edlen Metallen eine unverhältnissmässig grosse Masse von Kupfer und Eisen enthalten, so thut man gut, durch

1) Diese kürzere Benennung sei gestattet in der Folge anstatt der langen für Palladosammoniumchlorid zu benutzen.

2) Unter gewissen noch nicht aufgeklärten Umständen, die aber wahrscheinlich von der Concentration und dem relativen Gehalt an Palladium und Kupfer abhängen, kann es vorkommen, dass aus solcher concentrirten ammoniacalischen Lösung durch Salzsäure kein reines Palladossalz, sondern ein kupferhaltiges Doppelsalz in schönen intensiv goldgelben Schuppen ausfällt; den grossen Kupfergehalt dieses von der Form des reinen Palladossalzes so verschiedenen Verbindung erkennt man sofort nach Wiederauflösen desselben in verdünntem Ammoniak, wobei sich wiederum eine tiefblaue Lösung bildet, wie von Kupfer allein; verdünnt man aber ein wenig und setzt dann Salzsäure zu, so erhält man das reine Salz der Palladiumbase.

Concentriren und Stehenlassen die Hauptmenge des Kupfers als Chlorid auszukrystallisiren und die abgegossene Mutterlauge entweder unmittelbar oder besser noch nach Ausfällung der letzten Antheile Kupfer mit Oxalsäure zu verwenden. Dabei habe ich vergleichende Versuche darüber angestellt, ob die vollständige Gewinnung alles vorhandenen Palladiums von der Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen unedler Metalle influirt wird. Es zeigte sich, dass man nach oben beschriebener Methode dieselben Quantitäten von Palladium in Form des gelben Palladossalzes erhält, ob man vorher das Kupfer mit Oxalsäure grösstentheils entfernt hat, oder ob die betreffende Lösung unmittelbar mit Ammoniak gekocht und dann mit Salzsäure versetzt wurde.

Dagegen hat sich aber während der Verarbeitung der Lösungen zweiter Art, nämlich der durch längeres Digeriren der Rückstände oder der mit Wasserstoff ausgefällten Metalle mit Salzsäure an der Luft erhaltenen metallreicheren und namentlich oft ansehnliche Mengen Platin enthaltenden salzsauren Auszüge gezeigt, dass, wenn Letzteres nicht vor der Behandlung mit Ammoniak durch wiederholtes Ausfällen mit Chlorammonium so vollständig als es ohne Anwendung von Alcohol möglich ist¹⁾ entfernt wird, zwar nicht die Gewinnung des Palladiums beeinträchtigt, wohl aber die nachherige Verarbeitung des Filtrats vom Palladossalz auf Rhodium sehr erschwert wird.

Es kann unter gewissen Umständen, welche wahrscheinlich von dem relativen Mengenverhältniss der Metalle untereinander oder von der Concentration der Lösung bedingt sind, vorkommen, dass man auf Zusatz von Salzsäure zur blauen die Metallbasen enthaltenden

1) Setzt man vor oder nach der Fällung mit Salmiak Alcohol zur Flüssigkeit, so ist die Ausscheidung des Platins eine beinahe quantitative. Doch gelingt es später nicht immer beim Verdampfen des alcoholischen Filtrats eine theilweise Reduction in Folge der Einwirkung des Alcohols und Ausscheidung von schwarzem Metallpulver zu verhindern. Die Ursache, wesshalb ein Mal partielle Reduction eintritt und ein anderes Mal nicht, ist vorläufig unbekannt; wahrscheinlich sind auch hierbei die relativen Mengenverhältnisse der einzelnen Metalle maassgebend.

ammoniakalischen Flüssigkeit keinen hellgelben Niederschlag von Palladossalz, sondern einen schmutzig graugelben mit röthlichem Stich und pulvrig körnigerem Aussehen erhält. In diesem Falle besteht die Fällung, welche jedenfalls alles Palladium enthält, nicht aus reinem Palladosammoniumchlorid, sondern ist demselben mehr oder weniger des Salzes der Rhodibase beigemengt, von welchem im folgenden Abschnitt über Rhodium die Rede sein wird. Da diese Verbindung $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$ schwerlöslich ist und sich leicht in schönen runden glänzenden Krystallen ausscheidet, so kann es auch vorkommen, dass bei Vorhandensein von mehr Rhodium beim Stehenlassen der blauen ammoniakalischen Lösung, oder während der meist langsam vor sich gehenden Filtration sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit jene Kryställchen bilden, oder sich an den Wänden und dem Boden des Gefässes fest ansetzen. Ist die Menge derselben einigermaßen beträchtlich, so lohnt es sich der Mühe sie besonders zu sammeln, da sie schon fast chemisch rein sind, entgegengesetztenfalls löst man sie in der Wärme nach Zusatz von wenig Ammoniak in der Flüssigkeit wieder auf und fällt nach dem Erkalten sofort mit Salzsäure. Die in Salzsäure noch schwerer als in Ammoniak lösliche Rhodiumverbindung mengt sich auf diese Weise in rhodiumreicheren Lösungen nach dem Füllen mit Salzsäure dem sonst rein hellgelben Palladossalz bei und verleiht ihm einen schmutzig graugrünen Ton.

Die Trennung dieser beiden Körper von einander ist aber nicht mit der geringsten Schwierigkeit verbunden und folgende Behandlung selbst dann anzurathen, wenn, wie es häufig vorkommt, das Palladossalz gleich von vorherein eine ziemlich reine hellgelbe Farbe hat. Es genügt dann nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser (da das Palladossalz nicht sehr schwerlöslich ist, empfiehlt sich ein Waschen mit wässrigem Alcohol) das noch feuchte oder schon getrocknete rohe Salz entweder auf demselben Filter mit kaltem concentrirtem Ammoniak in möglichst geringem Ueberschusse zu übergiessen, oder besser noch dasselbe vom Filter getrennt in einem

Becherglase mit Ammoniak zu behandeln. In kürzester Frist löst sich alles Palladossalz zu einer gelben mit unbestimmt violetttröthlichem Ton gefärbten Lösung auf, während alles Rhodiumsalz ungelöst zurückbleibt und ein schmutzig röthlichgelbes Pulver bildet, dem oft ein dunkelvioletter amorpher flockiger Körper beigemischt ist. Wendet man bei dieser Reinigung einen zu grossen Ueberschuss von Ammoniak an und filtrirt sofort nach erfolgter Auflösung des gelben Palladossalzes, so kann es geschehen, dass sich im röthlichgelben Filtrat während des Stehens wiederum feine Kryställchen ausscheiden, welche ebenfalls, wie im Abschnitt über Rhodium gezeigt werden soll, die Rhodiumbase sind, und bei der feinen Vertheilung im ursprünglichen rohen Niederschlage durch Salzsäure eine erheblichere Löslichkeit in Ammoniak zeigen. Beim allmählichen Verdampfen des Letzteren setzen sie sich in wohlausgebildeten Krystallen wieder ab. Solche Erscheinungen kommen aber nur dann vor, wenn die Menge des Rhodiums gegenüber dem in den meisten Fällen weit vorwaltendem Palladium verhältnissmässig gross ist; man thut dann am besten, zur Trennung auf eben angegebene Weise grade die zur Lösung des Palladossalzes nöthige Menge Ammoniakflüssigkeit anzuwenden und das Gemisch vor dem Filtriren einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen.

Die ammoniakalische klar filtrirte Lösung des Palladossalzes giebt nun mit Salzsäure neuerdings versetzt einen schönen rein eigelben Niederschlag von ganz reinem Salz; die Farbe desselben ist je nach der Concentration, Temperatur, langsameren oder schnelleren Ausscheidung eine bald heller bald intensiver gelbe. Das reine Palladossalz besteht aus lauter homogenen feinen verfilzten nadelförmigen Kryställchen; ihre Form ist schwer zu definiren, aber unter dem Microscop zeigen sie so charakteristische Merkmale, dass sie nur ein Mal betrachtet, schwerlich mit irgend einer anderen ähnlichen Verbindung aus der Reihe der Platinmetalle verwechselt werden dürften; ein jedes Individuum der durchsichtigen gelben Krystalle bildet ein halbmondförmig gebogenes einwärts wie ein Federchen zerfasertes Gebilde,

welche meist in Büschel und Dendriten vereint, oder kreuzweise übereinander gelagert sind. Getrocknet stellt das Präparat eine weiche seidenähnliche, höchst lockere und leichte Masse dar.

Beim Erhitzen im Porcellantiegel zersetzt es sich ruhig und ohne zu stäuben unter theilweisem Schmelzen und Farbenveränderung zu Salmiak und Metall. An der unteren Deckelfläche setzt sich häufig ein röthlich gefärbte zarte Schicht von Chlorammonium ab, die aber später ohne Rückstand verdampft. Das zurückbleibende schwammige Metall ist, wenn die Zersetzung im Tiegel bei Zutritt von Luft geschah mit einer regenbogenartigen Haut von Oxyd bedeckt; auch zeigt das so erhaltene Palladium, wie ich früher ¹⁾ gezeigt, die merkwürdige Absorption für Kohlenstoff, indem sich nach längerem Glühen allmählig um das Metall herum schwarze Ringe und Flecke von ausgeschiedenem Kohlenstoff aus der Leuchtgasflamme absetzen, welcher bei lose aufgelegtem Deckel zwischen diesem und den Tiegelrändern blumenkohlähnliche Auswüchse bildet. Die regenbogenartig schimmernde dünne Haut rührt von einer theilweisen Oxydation her; es genügt über das noch kaum heisse Metall ein paar Secunden lang Wasserstoffgas zu leiten, um unter starker Erhitzung und Erglimmen fast momentan die rein mattgraue Farbe des Schwammes herzustellen.

In der Kugelhöhle im Wasserstoffstrom reducirt, bilden sich aus dem Salz nur Salmiak und metallisches Palladium in äusserst lockerer poröser Form von rein hellgrauer Färbung; in diesem Zustande zeigt das Palladium am auffälligsten sein grosses Absorptionsvermögen zu Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur.

Zahlreiche bei der Prüfung der Methode aus verschiedenen Flüssigkeiten, Rückständen und Gemengen dargestellte Proben von Palladossalz habe ich analysirt und mich von der Reinheit der betreffenden Präparate überzeugt.

1) Berichte XIV, pag. 874.

1) 0,1215 grm. Substanz gaben 0,0609 grm. Metall und 0,1636 grm.

AgCl

2) 0,3920	"	"	0,1963	"	Metall
3) 0,1538	"	"	0,0773	"	"
4) 0,2716	"	"	0,1366	"	"
5) 0,8565	"	"	0,4300	"	"

Die Formel $\text{PdCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ ($\text{Pd} = 106,3$):

verlangt	1	2	gefunden 3	4	5
$\text{Pd} = 50,31\%$	50,20	50,09	50,26	50,29	50,20
$\text{Cl} = 33,60$	33,25	—	—	—	—

Das specifische Gewicht des reinen geschmolzenen Metalls habe ich bei c. 20° C. zu 11,78 gefunden, ein mit den Bestimmungen früherer Beobachter gut übereinstimmendes Resultat. Ein besonders eigenthümliches Verhalten zeigt das reine Palladium nach dem Schmelzen in der Flamme des Knallgasgebläses. Bei viel geringerem Aufwand von Knallgas, als zum Schmelzen einer gleichen Quantität Platin nöthig ist, und weit unter dem Schmelzpunkt des Letzteren sich verflüssigend und deutlich verdampfend, tritt bei beginnendem Erstarren ein aussergewöhnlich starkes fast explosionsartiges Spratzen ein, wobei durch Herumschleudern leicht Verluste an Metall entstehen können; dabei nimmt das Volumen deutlich zu, indem sich das erstarrende Metall ausdehnt und gleichsam anschwillt, so dass der im Vergleich zur flüssigen Masse erstarrte Barren grösser erscheint. Doch konnte ich nach dem Zerhacken eines Stückes vom Barren behufs specifischer Gewichtsbestimmung im Pycnometer im Innern keine Hohlräume finden. Der Glanz ist derjenige des geschmolzenen Platins; neben der fast silberweissen Farbe aber hat das geschmolzene Palladium einen schwachen Stich ins Gelbröthliche. Glüht man die Stücke an der Luft, so werden sie deutlich matt und bedecken sich mit einer dünnen blaugrauen Oxydschicht; allein ein nur momentanes Ueberstreichen eines Stromes kalten Wasserstoff-

gases über das noch warme Metall genügt, um es augenblicklich zu reduciren und die ursprüngliche glänzend metallische Oberfläche wiederherzustellen.

Im Besitze einer grösseren Quantität ganz reinen Palladiums habe ich unter Anderem auch sein Verhalten während der Absorption von Wasserstoff geprüft, um es hauptsächlich in dieser Hinsicht mit dem Rhodium zu vergleichen, welches, wie ich früher¹⁾ constatirt dieselbe Eigenschaft mit dem Palladium theilt. Doch habe ich diese mühseligen und langwierigen Versuche noch nicht beenden können, über welche ich nächstens zu berichten hoffe, möchte aber schon an dieser Stelle eine Thatsache anführen, die mit den bisherigen Beobachtungen dieser Art im Widerspruche steht.

Den Angaben zufolge soll Palladium, welches freilich von den meisten Chemikern in Form von Folie oder Draht angewandt war, während ich mich zu meinen Versuchen vorläufig nur schwammigen aus dem Salmiakdoppelsalz oder dem Palladossalz gewonnenen Metalls bediente, bei höherer Temperatur viel mehr Wasserstoff absorbiren, als bei niedriger²⁾. Bei allen meinen Versuchen hat sich das Gegentheil ergeben, und zwar zeigte regelmässig das Metall ein Maximum der Absorption bei gewöhnlicher Temperatur, wo es nahe das 600—700-fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff aufnahm, bei der geringsten Erwärmung aber sofort den grössten Theil des absorbirten Gases wieder abgab.

Diese vorläufigen Versuche waren folgendermaassen angestellt: das reine ausgeglühte Metall befand sich in einem hermetisch verschliessbaren Raum von bekanntem Voluminhalt, welcher durch einen Glashahn und Rohr mit dem in einer graduirten Röhre befindlichen genau gemessenen Volumen Wasserstoff communiciren konnte; nachdem die Luft vermittelst der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe vollkommen ausgepumpt war, wurde durch eine Drehung des Hahnes

1) Berichte XIV, pag. 632.

1) Vergl. u. A. die Zusammenstellung in Gmelin III, 1228.

der luftleere Raum mit dem Wasserstoffraum in Verbindung gebracht; sogleich beginnt unter starker Erwärmung des Palladiums die Absorption und das Quecksilber steigt schnell in der graduirten Röhre in die Höhe, bis es nach einiger Zeit constanten Stand einnimmt. Wurde darauf das mit Wasserstoff beladene Metall ein wenig erwärmt, so nahm das Volumen in der Röhre sofort um ein Bedeutendes zu, indem die Quecksilbersäule schnell sank, ein Beweis, dass die Absorption, wie auch vorauszusehen war, in höherer Temperatur eine viel geringere ist, als bei gewöhnlicher.

Dieselbe Erscheinung habe ich unzählige Male beobachtet, wenn nach der Analyse von Palladium- oder Rhodiumsalzen über das rückständige Metall in der Kugelhöhre Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur geleitet wurde; die Absorption geschah sofort unter Wärmeentwicklung und das beladene Metall verlor seinen Wasserstoff bei gelindem Erhitzen; ebenso nahm es gar keinen Wasserstoff in bereits erwärmtem Zustande auf.

IV. Darstellung von reinem Rhodium.

Wie ich im Anfang erwähnt, habe ich während der im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche meine Aufmerksamkeit auch vielfach dem Rhodium widmen müssen und mich in der Folge sogar mehr mit Letzterem als dem Palladium beschäftigt.

Denn da dieses Metall wie es scheint unzertrennbar vom Palladium und in vielen seiner chemischen Eigenthümlichkeiten eher mit diesem als mit dem Iridium verglichen werden muss, so gilt auch für dessen Darstellung unter gewissen Bedingungen fast Alles auf den vorigen Seiten für das Palladium Mitgetheilte.

Wir haben gesehen, wie in den für die Gewinnung von Palladium angestellten Versuchen das Rhodium selbst mit Spuren von Iridium ebenfalls in die salpetersaure Lösung geht, wenn man die

gefallten Rückstände behufs Extraction des Palladiums mit dieser Säure behandelt, dass weiter beim Fällen der salpetersauren Auszüge oder der directen Mutterlauge vom Platinsalmiak mit Quecksilber, neben anderen Beimengungen wahrscheinlich alles Rhodium als Amalgam ausgeschieden wird, und sich bei folgender Verarbeitung des Letzteren keine quecksilberfreie Verbindung dieses Metalls erhalten lässt. Ferner ist darauf hingewiesen, dass sogar etwas Rhodium sich dem durch Cyanquecksilber in jener salpetersauren Lösung hervorgebrachten Niederschlag von Cyanpalladium beimengt.

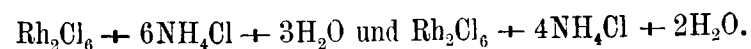
Nachdem darauf alle Versuche aus der Mutterlauge vom Platinsalmiak durch Krystallisation Palladium und Rhodiumverbindungen anzureichern oder rein zu gewinnen, resultatlos geblieben waren, schien das im zweiten Abschnitt unter d) pag. 32 geschilderte Verhalten der Rückstände gegen Salzsäure namentlich für die Darstellung von Rhodium einer Anwendung fähig; ich habe in jenem Abschnitt gezeigt, wie leicht angreifbar die gefällten Rückstände durch Salzsäure bei Gegenwart von Luft sind, und wie aufeinander folgende Extractionen mit dieser Säure immer an Rhodium reichere tiefdunkelrothe Lösungen geben, so dass man erwarten konnte, in den letzten Auszügen ziemlich reines Rhodium anzutreffen. Obgleich zwar diese Vermuthung nicht in der erwarteten Weise eintraf, da, wie auf pag. 40 constatirt worden, trotz einer gewissen Reihenfolge, in der die einzelnen edlen Metalle in Lösung gehen, es dennoch unmöglich ist, zuerst alle Beimengungen von Eisen, Kupfer etc. und in den darauf folgenden Auszügen vorzüglich Palladium auszu ziehen, so habe ich, bevor die zuletzt beschriebene Methode der Darstellung als Ammoniakverbindungen gefunden war, trotzdem diesen Weg für die Gewinnung von Rhodium als den vorläufig einfachsten und ergiebigsten angesehen und wirklich auf solche Weise erhebliche Quantitäten fast reiner Rhodiumdoppelsalze erhalten. Ich werde desshalb zunächst, wie vorher für das Palladium geschehen, die Versuche in dieser Richtung beschreiben, um dann mit der Gewinnung des Rhodiums nach Abscheidung des Palladossalzes nach der neuen

Methode als Metallbase zu schliessen. Wie mangelhaft sich aber auch die gleich zu nennenden Darstellungsweisen gestalten, so kann nach meiner Erfahrung vorläufig von keiner so glatten und ergiebigen Gewinnung alles in den Rückständen enthaltenen Rhodiums die Rede sein, wie es glücklicherweise mit dem Palladium gelingt. Ich glaube die Ursache davon einzig und allein auf die noch zu wenig erforschte eigenthümliche chemische Natur des Rhodiums zurückführen zu müssen; denn es scheint, dass dieses Metall von allen anderen Begleitern des Platins es ist, welches beim Verarbeiten seiner Erze die meisten oft ganz unerwarteten verwirrenden Erscheinungen verursacht, von dem oft sehr geringe Mengen bewirken, dass sonst recht gut bekannte und charakterisirte Verbindungen, wie z. B. der Platinsalmiak, in so fremdartigen Formen, Farben und Merkmalen auftreten, endlich aber was seine eigenen Reactionen anbelangt, durch Spuren anderer Metalle so modificirt wird, daas man statt seiner häufig genug ein fremdes oder noch unbekanntes Metall vermuthen möchte. Zahlreiche Eigenthümlichkeiten, welche ich im Verlaufe dieser Arbeit beobachtet und die ich gelegentlich mitzuthellen hoffe, haben mich von der dringenden Wichtigkeit überzeugt, das Rhodium einer neuen gründlichen Untersuchung zu unterwerfen, eine Aufgabe, deren Bearbeitung sicherlich die interessantesten Thatsachen zu Tage fördern wird, nachdem es gelungen, jenes kostbare und seltene Metall in chemisch reiner elementarer Form darzustellen.

Nach den bis jetzt für die Gewinnung des Rhodiums allgemeinen üblichen Methoden erhält man dasselbe zumeist in Form des schön krystallisirenden Salmiakdoppelsalzes $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$; die Darstellungsweise und Reinigung von Rhodium, namentlich von Iridium, durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium wird wohl ihrer grossen Umständlichkeit halber heutzutage schwerlich mehr angewandt.

Die auf Seite 35 ff. erwähnten salzsauren Auszüge der gefällten Platinrückstände, welche, wie daselbst beschrieben, vorher durch

Oxalsäure so viel als möglich vom Kupfer und Blei befreit waren, gaben auf Zusatz von Chlorammonium und Alcohol eine röthliche krystallinische Fällung von complicirter Zusammensetzung und ein rothes Filtrat, aus dem sich nach Concentriren und Erkaltenlassen ein aus nadelförmigen schön rubinroth gefärbten Krystallen bestehendes Salz ausschied. Dieses nach vorsichtigem wiederholtem Umkrystallisiren von Beimengungen, wie etwas Platinsalmiak, Palladiumsalz und dem Ueberschuss des Chlorammoniums gereinigte Salz war Rhodiumsesquichloridchlorammonium, welches bekanntlich zwei Reihen von Salzen bildet, deren Entstehungsbedingungen vorläufig so gut wie unbekannt sind; die Zusammensetzung dieser Salze drücken folgende Formeln aus:



Auch mir ist es bisher nicht gelungen, trotz zahlreicher Versuche und Darstellungen beider Verbindungen auf verschiedenen Wegen und aus verschiedenem Material die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen sich allein das erste Salz bildet; denn dieses geht leider durch Erwärmen oder Verdampfen der Lösung, indem dabei die tiefrubin- bis himbeerrothe Färbung der Letzteren einen mehr schmutzigen braunrothen Ton annimmt, mehr oder weniger vollständig in das Salz der zweiten Reihe über, welches um $2\text{NH}_4\text{Cl}$ und $1\text{H}_2\text{O}$ ärmer, nicht wie jenes in schönen langen rein rubinrothen vierflächigen Säulen mit zwei Zuspitzungen an den Enden, sondern in undeutlichen aus kurzen Prismen oder Rhomboëdern bestehenden Krusten krystallisirt. Es scheint, dass ein Zusatz von Salzsäure während des Umkrystallisirens die Zersetzung zum Theil verhütet, denn beim Auflösen des rubinrothen Salzes in Wasser und längerem Erwärmen bräunt sich die Lösung, wird aber auf Zusatz von Salzsäure wieder schön himbeerroth.

Diese leichte Zersetzbarkeit des Rhodiumdoppelsalzes erschwert die Gewinnung in reinem Zustande ganz ausserordentlich, da ein wiederholtes Umkrystallisiren ohne Erwärmen und Concentriren un-

möglich ist; ausserdem scheint sich unter gewissen Umständen noch ein drittes Salz zu bilden, das ich aber seiner ausnehmenden Löslichkeit wegen bis jetzt noch nicht isoliren konnte; es scheidet sich in regelmässigen sechseckigen durchsichtigen Tafeln, seltener in Dreiecken von blasser rosenrother Farbe aus. Ueberhaupt wäre eine genaue Untersuchung dieser mit Chlorammonium entstehenden Doppelsalze wünschenswerth, da die sehr spärlichen Kenntnisse, welche wir davon besitzen sich zum Theil höchst wahrscheinlich auf unreines Material beziehen.

Die Analyse des Rhodiumsalzes — Metall und Chlorbestimmung, geschah nach demselben Verfahren, nach welchem ich, wie oben beschrieben, die Palladiumverbindungen untersucht. Das Salz hatte vorher längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden; ich konnte die Angabe von Claus nicht bestätigt finden, nach der das Salz in trockener Luft, ohne zu verwittern, etwas Wasser verliere, denn das Gewicht blieb selbst nach 18 Stunden constant.

1) 0,1610 grm. Substanz gaben 0,0452 grm. Metall und 0,3472 grm. AgCl.

2) 0,5517 grm. Salz gaben 0,1535 grm. Metall und 1,1860 grm. AgCl.

Die Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$:

verlangt	gefunden	
	1.	2.
Rh = 26,22 %	28,07 %	27,82 %
Cl = 53,43	53,29	53,18

Die Differenz in dem Metallgehalt erklärt sich hier genugsam durch den Uebergang eines Theils des Salzes in das der zweiten Reihe, nämlich in die Verbindung $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, welche 31,08 % Rhodium und 52,78 % Chlor enthält. Bei genauerer Betrachtung liess sich schon mit gewöhnlichem Auge eine geringe Beimengung desselben unter den klaren himbeerrothen Säulen erkennen, indem jenes in dunkelbraunrothen undeutlich krystallinischen Gebilden und Krusten auftritt.

Wie bei der Zersetzung des Palladiumchlorürchlorammonium sind auch hier die einzigen Producte metallisches Rhodium und Salmiak. Das zurückbleibende Metall behält genau die ursprüngliche Säulenform des angewandten Salzes und ist glänzend hellgrau. Auf die eigenthümlich starke Absorptionskraft desselben, welche ich bei dieser Gelegenheit zum ersten Male constatirt habe, komme ich gegen Schluss zu sprechen.

Wie leicht jene Zersetzung des vorhergenannten Salzes in das andere der zweiten Reihe unter Umständen vor sich geht, zeigte sich, als eine der tiefrothen Lösungen, welche, wie auf pag. 39 beschrieben, aus dem vorher mit Wasserstoff ausgeschiedenen Metallgemisch erhalten waren, auf Rhodiumsalz auf vorhin angegebene Weise verarbeitet wurde.

Ich habe an derselben Stelle bemerkt, dass aus der salzsauren Lösung der gefällten Platinrückstände durch Wasserstoff lange keine reinen Platinmetalle niedergeschlagen werden, sondern denselben stets gewisse nicht durch Säuren ausziehbare Mengen von Eisen, Kupfer, Blei u. a. Beimengungen zäh anhaften. Die nach Entfernung des grössten Theils letzterer Metalle sowie des Palladiums, welche vorzüglich in den ersten salzsauren Auszügen enthalten sind, später nach längerem Stehen des rückständigen Metallgemenges an der Luft mit Salzsäure resultirenden tiefdunkelrothen scheinbar nur aus Rhodiumsesquichlorid bestehenden Lösungen sind niemals frei von Palladium und Platin, verhalten sich aber sehr verschieden je nach dem relativen Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile. Es gelingt merkwürdigerweise nicht den ganzen Gehalt an Platin durch Chlorammonium zu fällen; oft scheidet sich nur ein kleiner Theil aus, in manchen Fällen bleibt die Lösung klar, aber ein Tropfen unter dem Microscop verdampft zeigt die verschiedenartigsten Krystalle und erst nach dem Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen des Rückstandes in möglichst wenig Wasser merkt man an einem geringen krystallinischen Rückstand die Gegenwart von Platin. Daher mag auch die Darstellung vollkommen homogenen und reinen Rhodium-

salzes auf dem Wege der Krystallisation wohl in den seltensten Fällen gelingen, es sei denn, dass man mit ausnehmend grossen Quantitäten von Rhodium zu thun hat; allein auch in diesem selteneren Falle kann auf diesem Wege höchstens dreiviertel der ganzen Rhodiummenge in der Form als Salmiakdoppelsalz gewonnen werden, da sich der übrige Rest desselben, wegen seiner gleich leichten Löslichkeit mit Salmiak und dem Palladiumsalze, aus der Mutterlauge nicht trennen lässt. Ferner ist es gerade die mehrfach erwähnte Eigenschaft der grossen Löslichkeit der an und für sich schwer löslichen Doppelsalze des Platins und Iridiums in denen des Rhodiums und Palladiums, welche neben dem leichten Uebergang aus einem Salze in das andere weniger gut krystallisirende und charakteristische, das grösste Hinderniss der Darstellung reinen Rhodiumsalzes bildet, und nur durch eine oft sehr langwierige methodische Krystallisation aus Salzsäure, deren Beschreibung zu weit führen würde, gelingt es ein einigermaassen reines Präparat zu gewinnen. In solchen Fällen ist aber das ursprüngliche schön rubinrothe Salz erster Reihe meist vollständig in das in dunklen undeutlich krystallinischen Krusten auftretende Salz zweiter Reihe übergegangen, wie folgende Metallbestimmung eines aus oben genannter tiefrothen salzsäuren Lösung, nach langer Reinigung erhaltenen Probe beweist:

0,1758 grm. Salz gaben 0,0526 grm. Metall.

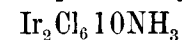
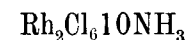
Die Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$

verlangt	gefunden
Rh = 31,20%	29,92%

Unter den feinkörnigen zu Krusten vereinigten Krystallen desselben Präparats liessen sich ebenfalls mit blossen Auge hier und da die glänzenden durchsichtigen rubinrothen Säulchen des Salzes erster Reihe erkennen, daher auch hier die entsprechende Differenz im Metallgehalt im Vergleich mit dem theoretischen.

Die im letzten über Palladium handelnden Abschnitt beschriebene Methode vermittelt Ammoniak gestattet zugleich das Rhodium, wenn auch nicht so einfach und fast quantitativ, immerhin aber mit Erfolg und auf ergiebiger Weise und zwar in solcher Verbindungsform zu erhalten, welche jedenfalls alle Garantien der Reinheit des daraus darstellbaren Metalls in sich trägt.

Claus hat zuerst gezeigt, dass auch Rhodium- und Iridiumlösungen durch Einwirkung von Ammoniak in Basen übergehen, deren Chloride die Zusammensetzung



haben.

Diese Salze müssen sich demnach in der mit Ammoniakflüssigkeit versetzten und damit gekochten Lösung der gefällten Rückstände befinden, wie es oben beim Palladium mitgetheilt ist. In der That lässt sich auch die erstere Verbindung, das Rhodiumchlorid-Ammoniak leicht daraus gewinnen, während es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist die entsprechende Iridiumverbindung zu isoliren, obgleich ich mich von der Gegenwart dieses Metalls überzeugt habe. Ich komme darauf zurück, nachdem ich die Art und Weise beschrieben, nach welcher das Chlorid der reinen Rhodiumbase nach Abscheidung alles Palladossalzes dargestellt wurde.

Bei Anwendung der oben geschilderten Methode mit Ammoniak kann das Rhodium, nachdem mit Salzsäure sämmtliches Palladossalz abgeschieden ist, je nach der Zusammensetzung der Flüssigkeit, dem relativen Mengenverhältniss der edlen Metalle, und höchstwahrscheinlich auch je nach der Concentration der Lösung und Dauer der Einwirkung des Ammoniaks, in drei verschiedenen Fractionen des verarbeiteten Materials enthalten sein. Nach dem Kochen mit Ammoniak, Filtriren und Fällen der blauen Flüssigkeit mit Salzsäure hat man:

1) einen braunrothen copösen Niederschlag, hauptsächlich alles Eisen und vielleicht andere Metalle als Oxydhydrate enthaltend,

- 2) den gelben Niederschlag durch Salzsäure, Palladossalz,
- 3) die saure grüngelbe über letzteren stehende Flüssigkeit.

In jedem dieser drei Theile findet sich Rhodium und zwar, je nach den eben aufgezählten Bedingungen in sehr wechselnden Quantitäten und namentlich in verschiedener Form. In welcher Form gerade dies in jedem einzelnen Theile geschieht, konnte ich bis jetzt leider nicht überall constatiren, da überhaupt jene Reaction des Ammoniaks auf Rhodiumsesquichlorid oder dessen Salze noch viel zu wenig studirt ist, und jedenfalls nicht so einfach und glatt verläuft, als es bei der Bildung der Palladiumbase der Fall ist. Es bildet sich nämlich — wie schon Claus bemerkt hat — beim Behandeln von Rhodiumsesquichloridsalzen mit Ammoniak, ausser der gelben das Chlorid der Base enthaltenden Lösung, noch eine gewisse Menge gelben Niederschlages, welchen Claus für Rhodiumoxydhydrat hält. Ich habe gefunden, dass seine Zusammensetzung sehr schwankend ist, und ferner die Menge sowie der ganze Habitus desselben höchst wahrscheinlich von der Concentration, Temperatur der Lösung, Dauer der Einwirkung des Ammoniaks, endlich aber auch von dem gleichzeitigen Vorhandensein anderer Beimengungen abhängig ist¹⁾.

1) Wie sehr die Entstehung dieses gelben Niederschlages von obengenannten Bedingungen abhängig zu sein scheint, haben mir in der Folge verschiedene Versuche gezeigt, unter denen z. B. in einer ausser wenig Iridium nur Rhodiumsalmiakdoppelsalz neben geringen Mengen von Chlorammonium und Chlornatrium enthaltenden kochenden Lösung Ammoniak gar keine gelbe Fällung gab. Es dient dies wieder als Beweis, wie leicht gewisse Reactionen bei den Platinmetallen modificirt erscheinen, je nachdem man es mit den betreffenden Verbindungen in reinem Zustande oder gemengt mit anderen ähnlichen Verbindungen verwandter Metalle oder anderer Beimengungen zu thun hat.

Da dieser Theil des Rhodiums bei Anwendung der neuen Methode mit Ammoniak im Eisenoxydniederschlag bleibt, so kann er daraus nicht gut abgeschieden werden, weil sich jenes gelbe Oxyd ebenfalls leicht in Salzsäure löst. Ich habe diesen Körper aber auf andere Weise erhalten, als ich die Mutterlaugen von der Krystallisation des rubinrothen Rhodiumsesquichloridchlorammoniums (Salz erster Reihe nach Claus) mit Ammoniak siedend behandelte, um daraus die von etwas Iridium und den leicht löslichen Kochsalz und Salmiakmengen durch Krystallisation nicht mehr trennbaren noch bedeutenden Quantitäten von Rhodium zu gewinnen. Dieses Mal erhielt ich einen anfangs reichlichen flockig krystallinischen

Dieser in der Form genannter gelben Verbindung enthaltene Theil des Rhodiums findet sich also im copiosen braunen Nieder-

rein gelben Niederschlag, der sich während des Kochens feiner zertheilte und endlich ganz amorph in der Flüssigkeit suspendirt blieb, so dass nur ein Theil desselben durch Filtriren getrennt werden konnte, indem der andere mit durchs Filter ging. Weitere Einwirkung von Wasser in der Wärme zeigte deutlich wenigstens eine äussere Veränderung des Niederschlages; es schien sich eine gewisse Menge zu lösen, der Rest blieb wie eine Art Emulsion in der Flüssigkeit und filtrirte neuerdings in Form eines Gerinnsels. Nach dem Trocknen bildete dieser Körper gelbe bis grünlichgelbe rissig zusammengetrocknete Stückchen fest am Filter-Papier haftend. Die Analyse ergab, dass auch dieses Oxyd — wie die von Claus durch Fällen mit Kali oder Ammoniak erhaltenen — nicht frei von Alkali sei; beim Glühen im Doppelkugelrohr in einem Strome von Wasserstoffgas entstand sogleich ein weisser Beschlag von Chlorammonium, so dass die beabsichtigte Wasserbestimmung mittelst vorgelegter gewogener CaCl_2 -Röhre unterbleiben musste. Gefunden wurden 53,31% Metall und 3,93% Chlor, während sich für $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60,21% berechnen. Zieht man die der gefundenen Menge Chlor entsprechende Menge Chlorammonium ab, so würde sich der Metallgehalt im analysirten Oxyd auf 56,60% stellen. Bekanntlich hat auch Claus nur ungenügende analytische Resultate mit demselben Körper erhalten.

Merkwürdig war das vom reinen Rhodium so verschiedene Verhalten des gewonnenen Metalls. Als dasselbe nach dem ersten Wägen abermals zur Controle eine Zeitlang in Wasserstoff geglüht wurde, färbte sich, ohne dass das Metall nur Spuren von Schmelzung zeigte, das Glas da, wo das Metall auflag, intensiv braun bis rubinroth, eine Erscheinung, wie sie noch niemals an den von mir bis jetzt besser bekannten Platinmetallen beobachtet wurde. Auch weitere damit angestellte Versuche liessen im Zweifel darüber, ob hier überhaupt Rhodium vorliege, oder welche Beimengung demselben so merkwürdige Eigenschaften verleihe. Das Metall absorbirte Wasserstoff nicht; an der Luft einige Zeit mit Salzsäure benetzt stehend, gab es nicht, wie jedes aus Verbindungen als Schwamm oder feines graues Pulver reducirte Rhodiummetall eine himbeerrothe Lösung, sondern eine gelbröthliche; dampft man diese zur Trockne ein und löst den Rückstand in Wasser, so färbt sich dieses rein rosaroth, was auf Rhodium deutet; der gelbbraunliche Abdampfückstand der wässrigen Lösung, löste sich wie vorhin in Wasser, die rosaroth Färbung aber wurde auf Zusatz von Salzsäure gelbroth, schmutzig gelb bis grünlich, was bei Rhodium niemals vorkommt. Das auf angegebene Weise ein Mal mit Salzsäure behandelte Metall, nachdem es ausgewaschen, getrocknet und wieder in Wasserstoff geglüht war, gab nochmals mit Salzsäure übergossen ohne Wasserstoffentwicklung in kürzester Zeit eine rein grüne Lösung, welche sich beim Abdampfen, gegen Wasser oder Salzsäure genau gleich dem ersten Auszug verhielt.

Drei nacheinander auf diese Weise aus dem stets wieder ausgewaschenen und darauf in Wasserstoff geglühten Metall erhaltenen Auszüge wurden mit Chlorammonium versetzt; nach dem Concentriren und Erkalten blieb eine undeutlich

schlag durch Ammoniak; bei weitem die grösste Menge alles übrigen Rhodiums ist als Chlorid der Base — $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$ — entweder

krystallinische gelbröthliche Salzmasse nach. In der Meinung es hier mit einem Gemenge von Rhodium und Iridium zu thun zu haben, versetzte ich zur Oxydation des Iridiums zu Chlorid und Fällung desselben als Iridsalmiak, mit Salpetersäure; es schied sich keine Spur Iridsalmiak aus, sondern erst nach starkem Einengen ein rostrothes Pulver, um welches herum nach und nach ein rein grünes bis bläulichgrünes Salz trocknete. Letzteres liess sich mit Alcohol von der unlöslichen rostrothen Verbindung trennen; die alcoholische Lösung gab verdampft ein grünes amorphes Salz nebst Krystallen von salpetersaurem Ammonium; Salzsäure färbte dasselbe gelb und auch der Abdampfrückstand war gelb, wie Eisenchlorid in Wasser mit schmutzig rosagelber Färbung löslich. Leider war die Menge zu gering, als dass ich genug Reactionen mit diesem grünen Salze anstellen konnte; die meisten derselben konnten mir vorläufig noch keinen deutlichen Aufschluss über die Natur dieses Körpers geben. Ein Gehalt an unedlen Metallen ist hier sehr unwahrscheinlich, weil das ursprüngliche Rhodiumdoppelsalz, resp. dessen Mutterlauge, wie anfangs dieser Anmerkung gesagt, aus mit Eisen gefällten Metallen stammte, welche ihrerseits aus den Rückständen von der Darstellung der Palladium- und Rhodiumbase, aus denen nichts mehr von Letzterer gewonnen werden konnte, erhalten waren; diese Metalle, von deren Verarbeitung weiter unten im Text gesprochen wird, waren zudem vorher mit Königswasser wiederholt extrahirt, dann erst nach vollkommenem Auswaschen und Glühen im Wasserstoffstrom, mit Kochsalz und Chlor aufgeschlossen; aus dem so erhaltenen Rhodiumsalze wurde auf Zusatz von Chlorammonium das Ammoniumdoppelsalz krystallisirt, und die Mutterlauge erst mit Ammoniak kochend behandelt.

Das beim Auflösen des grünen Salzes unlöslich gebliebene rostrothe Pulver schien zum geringsten Theil aus Rhodium zu bestehen, wie schon seine viel zu helle und dazu schmutzig rostrothe Färbung zeigte; in Wasser war es nur zum Theil löslich, indem neben einer rosarothern Flüssigkeit ein amorpher schmutzig gelblicher theils blättriger theils flockiger Rückstand nachblieb, welcher sich in Salzsäure mit rein gelber Farbe löste. Auch aus der rosarothern Lösung konnte ich nicht die charakteristischen rubinrothen Krystalle von Rhodiumsalz, sondern höchstens eine undeutlich gelbbraune krystallinische Masse erhalten.

Was endlich das von der Analyse nach dreimaliger Extraction mit Salzsäure zurückgebliebene Metall betrifft, so wurde dasselbe nach gehörigem Auswaschen und Glühen in Wasserstoff im Doppelkugelrohr, in zwei Operationen mit Kochsalz und Chlorgas ohne Hinterlassung einer Spur eines Rückstandes aufgeschlossen. Die innere Fläche der zweiten Kugel war dabei mit einem weisslichgelben Anflug bedeckt, der sich mit intensiv gelbbrauner Farbe in Wasser löste, aber durch Oxydation mit Königswasser ganz unverändert blieb, auch auf Zusatz von Chlorammonium keine Spur von Iridsalmiak gab, sondern nach Verdampfung einen bräunlichen Rückstand, der mit Alcohol ausgewaschen, sich mit braungelber Farbe in Wasser auflöste, ohne doch Iridiumsalmiak zu sein; denn diese braungelbe Lösung entfärbte sich merkwürdigerweise während des Verdampfens fast

in geringer Quantität in dem durch Salzsäure aus dem blauen ammoniacalischen Filtrat abgeschiedenen gelben Palladossalz mitgefällt, oder in der darüber stehenden gelbgrünen sauren Flüssigkeit gelöst vorhanden.

Ueber die Gewinnung des im braunen Ammoniakniederschlage in Form jener gelben Verbindung enthaltenen Rhodiums, werde ich weiter unten zurückkommen. Was den mit dem Palladossalz durch Salzsäure gefällten geringen Antheil an Rhodium betrifft, so ist seine Trennung von ersterem bereits oben pag. 49 besprochen; kaltes Ammoniak lässt nämlich alles Rhodium ungelöst, während das reine Palladossalz aus der Lösung zum zweiten Male mit Salzsäure abgeschieden wird. Das krümlich krystallinische Rhodiumsalz $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$ bewahrt man vorläufig auf, um es nachher zusammen mit der Hauptmenge desselben Salzes zu verarbeiten, welches im sauren Filtrat von der ersten Fällung des Palladossalzes mit Salzsäure resultirt. In dieser Flüssigkeit ist noch sämmtliches Kupfer und vielleicht andere Chloride, als Doppelsalze mit Chlorammonium

vollständig, und erst kurz vor dem Trockenwerden blieb eine rein braune bis humusbraune durchsichtige krystallinische Masse nach; Iridiumsalmiak ist aber absolut undurchsichtig schwarz, selbst in den kleinsten Kryställchen unter dem Microscop gesehen.

Die aufgeschlossene Salzmasse in der ersten Kugel löste sich in Wasser mit der rothen Farbe einer Rhodiumverbindung auf, gab aber nach Oxydation mit Königswasser und Zusatz von Chlorammonium behufs Bildung und Fällung von Iridsalmiak keine Spur desselben, sondern nach Verdampfung eine gelblichbraunrothe krystallinische Masse, ganz verschieden vom erwarteten reinen Rhodiumsalz. Kochender Alcohol zog aus derselben, wie oben aus den salzsauren Auszügen, in geringen Mengen ein unbekanntes gelbgrünes Salz aus. Das unlösliche rothe Salz löste sich mit himbeerrother Farbe in Wasser auf, hatte aber dabei einen deutlichen Stich ins Gelbe und gab nach dem Concentriren nicht die erwarteten Krystalle von einem der beiden bekannten Rhodiumdoppelsalzen, sondern einen von letzteren in Farbe und Form verschiedenen krystallinischen Kuchen. Aus diesem konnte ich weder beim Umkrystallisiren, noch auf einem microscopischen Objectglas mit oder ohne Salzsäure auch nur einen einzigen säulenförmigen rubinrothen Krystall nachweisen, wohl aber lauter blass rosarother sechs- und dreieckige Platten.

Die nähere Untersuchung dieses gelben durch Ammoniak entstehenden Körpers, sowie des aus ihm resultirenden Metalls, behalte ich mir vor.

verbunden, neben den Chloriden der Basen des Rhodiums und Iridiums enthalten. Dampft man dieselbe auf dem Wasserbade ein und lässt einige Zeit kalt stehen, so setzen sich am Boden der Schale krümlig krystallinische sandartige Ausscheidungen von verschieden gefärbten Verbindungen ab. Letztere bilden ein Gemenge von Salzen der Rhodium- und Iridiumbase, welche möglicherweise noch andere bisher nicht untersuchte Ammoniakverbindungen derselben Metalle enthalten. Aus der Mutterlauge krystallisiren dann grosse Massen von Doppelsalzen des Chlorkupfers nebst Ueberschuss von Chlorammonium aus; letzteres ist aber stets gelblich bis gelbröthlich gefärbt und scheidet nach längerem Stehen allmählig noch eine gelbe feinkrystallinische Substanz aus. Durch Umkrystallisiren gelingt es dies Salzgemenge in eine rein grüne und eine röthlichgelbe Krystallisation zu trennen. Obgleich aber die aus homogenen smaragdgrünen Krystallen bestehende Fraction nur Kupfer zu enthalten scheint, setzt deren concentrirte Lösung dennoch nach längerem Stehen eine dünne fest zusammenhängende Schicht von meist rein eigelb gefärbten undeutlichen Krystallen ab, deren Aussehen so homogen war, dass die geringe Menge abfiltrirt, mit Alcohol ausgewaschen und getrocknet wurde. Nach dem Trocknen bis 110° C., wobei der Körper nicht an Gewicht verlor, hatte er ein mattgelbes, helleres Aussehen. Die Analyse ergab Zahlen, welche offenbar entweder auf eine noch unreine Verbindung oder auf ein Gemenge deuteten:

0,1235 grm. gaben im Wasserstoffstrom reducirt 0,0500 Metall und 0,1033 grm. AgCl, entsprechend 40,48% Metall und 20,64% Chlor. Ein anderes auf dieselbe Weise erhaltenes Product ergab 41,26% Metall und 38,50% Chlor. In beiden Fällen erwies sich das Metall vollkommen unlöslich in Salpetersäure und Königswasser, Wasserstoff wurde davon begierig absorbirt. Das Metall aus der zweiten Analyse zeigte sich in der That, nach Aufschliessung mit Kochsalz und Chlor, als aus Rhodium und Iridium bestehend. Leider habe ich aus Mangel an Material nicht mehr von dieser Ver-

bindung gewinnen können, bin aber gegenwärtig mit dem eingehenden Studium der Producte der Reaction mit Ammoniak nach Abscheidung des Palladiums, sowie der Untersuchung anderer neben der Rhodiumbase entstehenden Verbindungen des Rhodiums und Iridiums beschäftigt.

Die zweite von dem rein grünen Kupfersalz getrennte röthlichgelbe Krystallisation scheint noch ganz unbekannte, wahrscheinlich complicirt zusammengesetzte Salze von Rhodium- und Iridiumbasen zu enthalten. Auch aus diesem Gemenge gelang es mir nicht durch Umkrystallisiren ein homogenes reines Salz darzustellen, weil sich bei jedem derartigen Versuche in Folge einer eigenthümlichen Zersetzung während des Concentrirens der Lösung auf dem Wasserbade, aus derselben braune und gelbröthliche undeutlich krystallinische Absätze ausscheiden, die unter dem Microscop leicht als ein Gemenge verschieden gefärbter Kryställchen erkannt wurden. Filtrirt man diese ab und wäscht mit kaltem Wasser aus, so färbt sich dieses zuerst rothgelb, während das vorher dunkler gefärbte krystallinische Pulver heller wird und schliesslich ein chamoisgelber Rückstand nachbleibt, dessen Menge bisher leider auch zu gering war, um damit weitere Reinigungen behufs analytischer Bestimmungen anzustellen. Das rothgelbe Waschwasser giebt beim Verdampfen abermals eine Ausscheidung eines ähnlichen nicht homogenen Pulvers. Diese Zersetzung geht sowohl in wässriger, wie salzsaurer Lösung vor sich und scheint mit einer Abspaltung von Salmiak verbunden zu sein.

Da aus diesen gefärbten Mutterlaugen nach Abscheidung der krümlig krystallinischen Rhodiumbase vorläufig keine reine Verbindung erhalten werden konnte, so fällte ich dieselben mit Eisendraht in saurer Lösung und sammelte die ausgeschiedenen, ausgekochten und getrockneten reducirten Metalle, um sie zusammen mit denjenigen zu verarbeiten, welche, wie weiter unten gezeigt werden soll, aus dem ersten braunen Ammoniakniederschlag, sowie den übrigen Rückständen von der Reinigung der Rhodiumbase, wieder gewonnen

werden. Jener sandig krystallinische krümlige Absatz von schmutzig gelber oder rothgelber Färbung, welcher sich, wie oben bemerkt, aus dem concentrirten sauren Filtrat vom Palladossalz beim Stehen in der Kälte abgesetzt hat und die Hauptmenge des Rhodiums als Chlorid der Base enthält, stellt noch keine reine Verbindung $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$ vor, sondern ist je nach dem Gehalt der ursprünglichen Rückstände an Iridium, ein Gemenge von Rhodium- und Iridiumsalzen der entsprechenden Basen.

Die verschiedenartigsten Versuche daraus sämmtliches Rhodium als Rhodammoniaksalz $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$ darzustellen, haben bisher nicht zur Zufriedenheit glücken wollen, weil gerade die Gewinnung der letzten Antheile jener Verbindung durch Beimengung eines mit derselben fast gleiche Löslichkeit zeigenden, auch gut krystallisirenden Körpers, sehr erschwert ist. Allein weitaus die grösste Quantität alles Rhodiums wird aus dem Gemenge rein erhalten, wenn man es nach Abfiltriren mit Ammoniak wiederholt kochend extrahirt. Dabei verändert sich die Färbung der krystallinischen Masse durch alle Töne, von gelb und gelbbraun bis schmutzig grünlichgrau, und schliesslich bleibt ein geringer unlöslicher Rückstand von derselben Farbe nach, der vielleicht Iridium enthält¹⁾. Die heiss filtrirten ammoniacalischen Lösungen, welche erst missfarbig violett aber durchsichtig, auf Zusatz von Salzsäure zur Bildung der Salze, gelblich braungefärbt sind, wurden zur Trockne verdampft; die Ausscheidung eines dem vorigen unlöslichen Rückstände ähnlichen grünlichgrauen bis grauschwarzen Körpers in ebenfalls unbedeutender Menge, rührte wahrscheinlich

1) Die Anskochung mit Ammoniak wählte ich in der Meinung, dadurch alles etwa vorhandene Iridium als schwarzes Oxydhydrat abzuscheiden, da nach Claus (s. Beiträge pag. 90) die Bildung der Iridiumbase $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$ nur durch längeres Stehen mit Ammoniak an einem warmen Orte geschieht, und schon während des nachherigen vorsichtigen Verdampfens des Ammoniaküberschusses eine Zersetzung zu Iridoxydhydrat beginnt. Trotzdem bleibt aber, wie später gezeigt wird, Iridium in einer Verbindung, deren Zusammensetzung ich noch nicht feststellen konnte, dem Rhodammoniaksalze beigemengt. Aus Mangel an Material habe ich vorläufig keine bessere Trennungsmethode der beiden Basen ausfindig machen können

von der Zersetzung mitgebildeter Iridiumbase her. Der Abdampfrückstand wird mit verdünntem Ammoniak vollkommen extrahirt, die Flüssigkeiten concentrirt, und auf Zusatz von einem geringen Ueberschusse Salzsäure in der Kälte, eine blassgelbe feinkrystallinische pulvrige Fällung von reinem Rhodammoniaksalz abgeschieden. Die von ihm abfiltrirte gelbe Lösung gibt nach weiterer Concentration auf Zusatz von mehr Salzsäure, noch mehr von demselben Körper, dem sich aber nach und nach jene gelben viel intensiver gefärbten plattenartigen Krystalle beimengen, welche ich nicht isoliren konnte, und die eben Ursache sind, dass sich nicht alles Rhodium als Rhodammoniaksalz abscheiden lässt, und beide Verbindungen ihrer gleichen Löslichkeit wegen sich aus den letzten Mutterlaugen zusammen ausscheiden.

Anstatt die Ausscheidung des Rhodammoniaksalzes durch Fällen mit Salzsäure zu bewirken, ist es vielleicht zweckmässiger die ammoniacalischen Auskochungen des rohen krümligen röthlichgelben Gemenges einfach abzdampfen und krystallisiren zu lassen. Je mehr Rhodium vorhanden ist, desto schöner und reiner setzen sich dann am Boden und den Wänden des Gefässes fest haftende, stark glänzende blassgelbe runde Krystalle an, deren Form wahrscheinlich aus monoklinischen Prismen mit Combinationen besteht; oft zeigen diese Krystalle einen vollkommen regulären Habitus, während die aus dem rohen gefällten Palladossalz durch Behandeln mit kaltem Ammoniak getrennten meist geringen Mengen Rhodiumsalz, ausgesprochene Säulen oder lange Prismen bilden. Am schönsten erhält man diesen Körper aus ammoniacalischen Lösungen beim Umkrystallisiren; lässt man die gelbbraunliche Lösung langsam unter dem Exsiccator verdampfen, so setzen sich dicke runde glänzende Krystalle ab, welche stets sehr fest am Boden haften und in dieser Form bräunlichgelb gefärbt aber durchsichtig sind; sie gleichen täuschend Krystallen des regulären Systems. Dampft man dagegen eine ammoniacalische hellgelbe Lösung des Salzes im Wasserbade schnell fast bis zur Trockne ab, so bilden sich während dessen, wenn auch kleinere, aber sehr

schön und einzeln ausgebildete, stark glänzende und fest am Porcellan oder Glase haftenden Krystalle von rein hellgelber Farbe. Salzsäure scheidet aus einer concentrirten Lösung den Körper als gelblichweisses feinkrystallinisches Präcipitat aus, welches unter dem Microscop kurze glänzende Säulchen oder dicke Prismen erkennen lässt.

Die gelben Mutterlaugen des umkrystallisirten Salzes scheiden, wie früher bemerkt, immer intensiver gelb gefärbte Krystalle aus; doch kann man, den Process von Zeit zu Zeit in kleinen Proben unter dem Microscop verfolgend, sehr leicht den Punct treffen, wann die mit jenem plattenförmig krystallisirenden, viel stärker gelbgefärbten Salze der vermeintlichen Iridiumbase vermengten letzten Antheile des Rhodammoniaksalzes, von den reinen Portionen getrennt zu verarbeiten sind.

Wie die folgende Zusammenstellung von Analysen solcher aus den verschiedensten Rhodiumhaltigen Flüssigkeiten erhaltenen Producte zeigt, lässt sich auf die beschriebene Weise das Rhodammoniaksalz leicht vollkommen rein gewinnen.

Die Analysen geschahen, wie mit den Palladiumverbindungen, nach Trocknen der Substanz bei 100—110° C. bis constantem Gewicht, durch Reduction im Doppelkugelrohr im Strome getrockneten Wasserstoffs bei vorgelegtem Wasser.

- 1) 0,1128 grm. gaben 0,0390 grm. Metall
- 2) 0,3523 „ „ 0,5026 „ Chlorsilber
- 3) 0,3238 „ „ 0,1131 „ Metall und 0,4739 grm. AgCl
- 4) 0,2030 „ „ 0,0723 „ „ 0,2963 „ „
- 5) 0,3185 „ „ 0,1123 „ „ 0,4687 „ „
- 6) 0,2160 „ „ 0,0771 „ „ 0,3258 „ „
- 7) 0,6814 „ „ 0,2397 „ „ 0,9687 „ „

die Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$ ($\text{Rh} = 104,4$):

verlangt	gefunden			
	1	2	3	4
Rh = 35,27%	34,57%	—	34,92%	35,61%
Cl = 35,97	—	35,28%	36,19	36,10
	5	6	7	
	35,24%	35,69%	35,17%	
	36,39	37,26	35,16	

Das Salz zur Analyse 6 war stärker gelb gefärbt, als die übrigen Präparate und stammte aus den Mutterlaugen, enthielt mithin schon eine kleine Beimengung der Iridiumverbindung, daher die Differenz. Eine aus der Mutterlauge dieses Salzes krystallisirte Probe, welche noch viel intensiver gelb aussah enthielt 37,06% Metall und 37,95% Chlor.

Die von mir für vorliegende Verbindung constatirten Eigenschaften stimmen vollkommen mit den von Claus beschriebenen überein; das Rhodammoniakchlorid ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in kochendem mit gelber Farbe, oft unter Zurücklassung einer Spur schmutzig gelbgrauen amorphen Rückstands; heisses Ammoniak löst am besten auf, wiewohl auch nicht in grossen Mengen und leicht; Salzsäure scheidet daraus in der Kälte einen Theil des Salzes als feines blassgelbliches Krystallmehl aus; doch löst auch kochende Salzsäure. In Alcohol absolut unlöslich. Es erscheint demnach widersprechend, dass dieser an und für sich schwer lösliche Körper bei der Umwandlung der als Chlorverbindungen gelösten Metalle der gefällten Platinrückstände durch Ammoniak in die entsprechenden Basen, sich nicht vor dem viel leichter löslichen Palladossalz ausscheidet. In der That lässt sich diese Erscheinung auch unter gewissen Bedingungen beobachten, und wird um so eher auftreten, je reicher die ursprünglichen Lösungen an Rhodium sind; doch ist in Wirklichkeit, wenigstens in allem von mir bis jetzt verarbeiteten Material, die Menge des Rhodiums im Vergleich zu der des Palladiums so gering, und das Flüssigkeitsquantum so gross,

dass die verhältnissmässig kleine Quantität Rhodium in Lösung verblieb. In einigen Fällen scheiden sich, wenn man nach dem Kochen mit Ammoniak die blaue Flüssigkeit, ohne bald darauf und zwar möglichst heiss zu filtriren, längere Zeit über dem braunen Niederschlage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, später sowohl in dem blauen abgeklärten Theil derselben, als auch im braunen Niederschlage eine Anzahl schön ausgebildeter diamantglänzender blassgelber Krystalle des Rhodammoniaksalzes aus; man sammelt die oft nicht unbeträchtliche Menge in der Lösung und kocht zur Gewinnung des im ausgewaschenen Niederschlage befindlichen Theils, Letzteren mit verdünntem Ammoniak aus.

Bemerkenswerth ist die Beständigkeit dieses Salzes; mit starken Säuren, selbst concentrirter Schwefelsäure kalt übergossen wird es nicht zersetzt. Beim Glühen in Wasserstoff bilden sich als einzige Producte Salmiak, Stickstoff und Metall; das während der Analysen vorgelegte Wasser in den Kolben reagirte nach Beendigung völlig neutral.

Im Vorhergehenden war häufig der Beimengung eines intensiv gelb gefärbten plattenförmig krystallisirenden Körpers erwähnt, welcher sich bei der Gewinnung der letzten Antheile Rhodiumbase aus den Mutterlaugen zusammen mit diesen ausscheidet, und den ich für eine Iridiumverbindung — wahrscheinlich die dem beschriebenen Rhodammoniaksalze entsprechende — halte. Trotzdem es mir nicht hat gelingen wollen diesen Körper rein darzustellen, habe ich mich dennoch indirect davon überzeugt, dass in den letzten Mutterlaugen der Rhodiumbase Iridium, wenn auch in geringeren Quantitäten enthalten ist, da ich, wie ich gleich zeigen werde, zum Schluss alle ähnlichen nicht mehr trennbaren Rückstände durch Glühen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirte, und darin auf weiter anzugebende Weise Iridium deutlich nachgewiesen habe.

Nach Claus soll die Bildung der Iridiumbase weit schwieriger als die der Rhodiumbase erfolgen, da die mit Ammoniak behandelten Iridiumsalze Sauerstoff anziehen und blaues Iridiumoxydhydrat fallen

lassen. Letzteres geht gerade beim Kochen um so leichter vor sich, so dass nach der oben geschilderten Methode durch Kochen mit Ammoniak sich eigentlich kaum eine Spur der Iridiumbase bilden könnte. Es scheint demnach das Verhalten gegen Ammoniak ein verschiedenartiges zu sein, je nachdem es allein für sich als reine Verbindung, wie in den Versuchen von Claus, oder zusammen mit den übrigen Chloriden des Palladiums und Rhodiums der Einwirkung jenes Reagens unterworfen wird, wofür auch andere vielfach beobachtete, jedoch ungenügend constatirte Erscheinungen, sprechen. Jedenfalls müsste demnach in meinen Versuchen, in denen die ursprüngliche platinfreie Lösung, wie oben beim Palladium und Rhodium angegeben, siedend mit Ammoniak behandelt und auch später nach Abscheidung des Palladossalzes, das noch unreine Gemenge von Rhodium- und Iridiumbasen zur Extraction des ersteren wiederholt mit heissem Ammoniak ausgekocht wurde — längst alles Iridium als schwarzes Oxydhydrat ausgefällt worden sein, und in den Mutterlaugen von der Rhodiumbase sich keine Spur desselben vorfinden lassen. Auch im ersten durch Ammoniak entstehenden copiosen braunen Niederschlag, welcher, wie oben gesagt, ausser Eisen etwas Rhodium enthält, konnten nur so geringe Mengen violettschwarzen Rückstandes von Iridiumoxydhydrat nachgewiesen werden, dass sie sich kaum einer Verarbeitung lohnten.

Ich komme jetzt zur Beschreibung der Gewinnung derjenigen Antheile von Rhodium neben Iridium, welche, wie oben gezeigt, nach der Behandlung mit Ammoniak in den verschiedenen Theilen der Producte nachbleiben, nämlich in dem braunen meist aus Eisenoxydhydrat bestehenden Niederschlage, in den Chlorammonium haltigen röthlichgelben vom Chlorkupferüberschuss durch Krystallisation getrennten Lösungen, welche nach der Ausscheidung des rohen krümelich krystallinischen Rhodammoniaksalzes bleiben, sowie endlich in den letzten gelben nachweisbar Iridium-haltigen Mutterlaugen von der Reinigung des Salzes der Rhodiumbase.

Der braune Niederschlag durch Ammoniak löste sich leicht und

ohne Rückstand in Salzsäure zu einer anfangs schwarzbraunen beim Erwärmen aber gelbröthlich werdenden Lösung auf; auf dem Filter blieb eine höchst geringe Quantität dunklen Iridiumoxydhydrats, welches sich nicht sammeln liess, indem es unfühlbar fein vertheilt, dem Filtrirpapier eine violette Farbe ertheilte. Die klare Lösung wurde mit reinem Eisendraht und Salzsäure reducirt; dasselbe geschah wie pag. 67 bemerkt mit den von den grünen Kupferdoppelsalzen getrennten salmiakhaltigen rothgelben Flüssigkeiten. Alle anderen durch Zersetzung der letzteren während der Versuche der Reinigung ausgeschiedenen Gemenge von Basen sowie endlich die zur Trockne gedampften Mutterlaugen von der Reindarstellung der Rhodiumbase wurden vereint im Wasserstoffstrome geglüht und zu Metall reducirt.

Die gesammelten Metalle¹⁾ wurden darauf so lange mit Königswasser behandelt, bis Letzteres sich nicht mehr färbte. Es löste sich

1) Bevor jene aus allen verschiedenen Rückständen gesammelten in Wasserstoff ausgeglühten Metalle mit Königswasser behandelt wurden, kochte ich dieselben zwei Mal mit Salpetersäure aus. Die Säure wurde unter ganz geringer Entbindung rothbrauner Dämpfe hellgelb bis goldgelb gefärbt; Palladium gibt aber in Salpetersäure gelöst eine rein braunrothe oder intensiv braun gefärbte Lösung. Während des Eindampfens bildeten sich sehr bald unlösliche Schichten und Häutchen von gelbröthlicher Farbe, was wiederum dem Verhalten des Palladiums gleicht, doch gibt dieses ein sich viel später in dunkelrothbraunen amorphen Häutchen und Ueberzügen ausscheidendes basisch salpetersaures Salz, während der Abdampfrückstand in diesem Falle weit heller rothbräunlich gefärbt war. Auch die Auflösung dieses basischen Salzes in Salzsäure resp. Königswasser geschah viel langsamer, als bei reinem basisch salpetersaurem Palladium, und war auch die Farbe hier eine viel hellere, als die Lösung des Palladiumchlorürs. Enthielt diese Lösung Palladium, so musste nach Abdampfen und Wiederlösen, auf Zusatz von etwas Chlorammonium, das in schönen grünen langen Säulen krystallisirende Doppelsalz $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ gebildet sein; doch war hiervon keine Spur zu merken, der Abdampfrückstand war schwarzbraun, schien in kaltem Wasser unlöslich, löste sich aber beim Erwärmen unter geringem Aufschäumen und Gelbfärbung des Wassers auf; dampfte man die gelbröthliche Lösung ein, so blieb eine hell gefärbte krystallinische Masse in Ringen nach, ohne die geringsten Anzeichen der wohlbekannten charakteristischen Nadeln des Palladiumdoppelsalzes. Das zugesetzte Chlorammonium schien unverbunden geblieben zu sein, da es in weissen Nadelchen die gelbröthliche Masse bedeckte. In Salzsäure löste sich der

verhältnissmässig wenig auf. Die zur Trockne gedampfte und wieder in Salzsäure und Wasser aufgelöste Königswasserlösung gab auf Zusatz von Salmiak keine Fällung, erst nach dem Abdampfen und Wiederlösen in wenig Wasser blieb ein dunkelrothbrauner Rückstand von undeutlicher Krystallisation nach, aus welchem sich vorläufig kein Platin erkennen und abscheiden liess. Offenbar enthielt Lösung wie Rückstand neben nachgewiesenen beträchtlichen Quantitäten von Kupfer alle Platinmetalle, und konnte aus der rothbraunen Lösung durch Kochen mit Ammoniak und Reinigen eine kleine Menge Rhodiumbase gewonnen werden.

Der in Königswasser unlösliche Metallrest wurde fein gepulvert und gut mit zuvor abgeknistertem reinem Kochsalz gemischt, in einer Doppelkugelhöhre im feuchten Chlorgasstrome aufgeschlossen. Man nimmt am Besten mehr als gleiche Theile Kochsalz, wie Wöhler es empfiehlt, weil dadurch einerseits das zu leichte Schmelzen der Masse verhindert wird und andererseits, trotzdem, dass das an und für sich schon fein vertheilte Metallgemenge zuvor noch auf das feinste zerrieben war, nach der ersten Glühoperation weniger Unaufgeschlossenes nachbleibt. Die Masse wird allmählig dunkelroth und schwarz und sintert in Form eines Kuchens zusammen. In der zweiten leeren Kugel setzte sich bei jeder ähnlichen Aufschliessung eine dünne Schicht eines oft irisirenden wachsähnlichen amorphen dunkelbraunen Anfluges ab, welcher eigenthümlich grün-

Rückstand nicht mit der tiefrothbraunen Farbe des Palladiumdoppelsalzes, sondern mit heller gelbröthlicher Färbung. Ein Tropfen Natronlauge gab darin einen amorphen gelatinösen dem Aussehen an Thonerdehydrat erinnernden Niederschlag von weisslichgrauer Farbe mit einem Stich ins Hellgrüne; Ammoniak löste denselben im Ueberschusse nicht auf. Leider war die Menge auch dieses Mal so gering, dass ich keine weiteren Versuche darüber anstellen konnte, um wenigstens qualitativ zu ergründen, ob diese Erscheinungen einem fremden noch unbekannten Metalle angehören, oder nur eine jener merkwürdigen Zwischenreactionen bilden, wie man deren so häufig bei Gemengen verschiedener Platinmetalle begegnet. Aehnliche so wie andere vielfach unaufgeklärt gebliebenen Reactionen und Erscheinungen hoffe ich bei nächster Gelegenheit an grösseren Mengen Material genauer zu untersuchen.

lich im durchfallenden Lichte schillernd, im auffallenden aber metallisch glänzt. Es zeigte sich, dass das Rhodium aus einem Gemenge mit Iridium weit schneller und viel leichter aufgeschlossen wird, als Letzteres. Laugt man nämlich eine mit Chlornatrium gemengte Quantität im Chlorstrom geglühten Metallpulvers nach der ersten Operation mit Wasser aus, so erhält man zuerst eine tief himbeerrothe Lösung, welche zum allergrössten Theil aus Rhodiumsalz besteht. Der unaufgeschlossene nunmehr schwerer zersetzbare Rückstand giebt, nochmals mit Kochsalz gemengt in Chlor geglüht, eine meist rein gelbbraune nur von wenig Rhodium röthlich gefärbte Lösung. Vielleicht eignet sich dieses verschiedene Verhalten für eine Methode der annähernden Trennung wenigstens der Hauptmenge des Rhodiums vom Iridium.

Es scheint, dass das Aufschliessen mit Chlorkalium statt Kochsalz im Chlorstrom noch schneller und namentlich für das Rhodium vollständiger vor sich geht. Das Chlor wird gleich zu Anfang fast vollkommen absorbirt und die Masse schmilzt nicht so leicht. Auch hierbei wurde die zweite leere Kugel der Röhre von einem braunen bis grünlichbraunen im durchfallenden Lichte grün schimmernden Ueberfluge bedeckt, welcher seiner intensiv gelben Lösung wegen, zuerst für eine flüchtige Iridiumverbindung gehalten wurde; doch konnte aus den stets sehr geringen Mengen kein Iridiumsalz zweifellos nachgewiesen werden, und muss die Entscheidung auch dieser Frage bis zur gelegentlichen Verarbeitung weit grösserer Quantitäten Rückstände von Rhodium und Iridium verschoben werden.

Doch hat ein Aufschliessen mit Chlorkalium sonst keine Vorzüge vor dem mit Chlornatrium, wie ich es mit einem Theile des Metallgemenges in der Erwartung ausgeführt, das nachher unlösliche Iridiumkaliumsalz seiner Schwerlöslichkeit halber vom Rhodium vollständiger und einfacher trennen zu können, statt erst die entstandenen Kalidoppelsalze durch Umsetzung mit Chlorammonium in die entsprechenden Salze zu verwandeln. Es zeigte sich aber, dass die Natur der entstandenen Kaliumdoppelsalze sich noch viel

weniger zu einer Trennung beider Metalle eignen: schon ihre braunrothe Farbe unterscheidet sich weniger gut von den Iridiumverbindungen, wie die schön tief himbeerrothen Doppelsalze des Rhodiums mit Natrium oder Ammonium. Ferner bilden sich bei allen solchen Aufschliessungen mit Chlorkalium oder -natrium in Chlor, nicht direct die höchsten Chlorstufen des Iridiums, sondern wahrscheinlich in Folge höherer Temperatur durch Zersetzung etwa gebildeten Chlorids des Iridiums, das Sesquichlorid, dessen Verbindungen mit Chloralkalien nicht unlöslich sind; es muss daher die wässrige Lösung der geglühten Masse noch mit Salpetersäure oder Königswasser oxydirt werden. In den seltensten Fällen merkt man dabei eine Farbenveränderung zum Dunkleren, wie Claus es angiebt, weil die stark tingirende Fähigkeit der Rhodiumsalze, sowie die schon als Chloride vorhandenen Iridiumverbindungen eine solche verdeckt. Das beim Erkalten ausfallende fast absolut schwarze fein pulverförmige Kaliumiridiumsalz lässt sich aber in keinem Falle fast vollständig auf diese Weise entfernen, wie Claus behauptet; die grosse Löslichkeit dieses fein vertheilten Körpers in der wässrigen Lösung des Rhodiumsalzes, sowie selbst in einer kalten concentrirten Lösung von Chlorkalium, in welchem das Iridochlorkalium nach Berzelius unlöslich sein soll, gestattet nur eine höchst annähernde Trennung. Zersetzt man die entstandenen schlecht krystallisirenden Kalidoppelsalze, indem man zu der vorher mit Königswasser oxydirten braungelben Lösung trockenes Chlorammonium in Pulverform im Ueberschuss zugiebt, und digerirt, so nimmt die Lösung fast momentan die tief violett-himbeerrothe Farbe des charakteristischen Rhodiumammoniumsalzes an und ein absolut schwarzes feines Pulver von Iridiumsalz scheidet sich aus, welches somit schwerer löslich zu sein scheint, als die entsprechende Kaliumverbindung.

Eine fernere Schwierigkeit, aus diesem Gemenge, woraus nur ein Theil alles Iridiums als Iridiumsalz rein erhalten werden kann, durch Krystallisation eine reine Rhodiumverbindung zu gewinnen, besteht in der unvollständigen Umsetzung, die die Kalium-

oder Natriumsalze durch Ueberführung in die besser charakterisirten Salmiakdoppelsalze erfahren. Vielleicht bildete dieser Umstand den Hauptgrund, dass ich trotz unzähliger Versuche der Reinigung durch Umkrystallisiren, je weiter ich kam immer anders geformte und gefärbte Krystalle beobachtete, so dass es schliesslich unmöglich schien, aus einer anfangs homogenen in Säulen des Salzes erster Reihe krystallisirenden Parthie nur einen geringen Theil in bestimmt ausgesprochener Krystallform abzuscheiden.

Es kommt dabei vor, dass nach der erwähnten Umsetzung mit Chlorammonium anfangs nur das schon oben pag. 58 beschriebene in rosarothern regelmässigen sechs- oder dreieckigen Platten krystallisirende Salz gebildet wird, ohne dass auch eine Spur der zu erwartenden dunkel rubinrothen Säulen des Rhodiumsalzes erster Reihe $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ zu merken wäre. Dieses Salz habe ich leider noch nicht isoliren können, da es mit den in grossen Mengen in der Flüssigkeit vorhandenen Chloralkalien fast gleiche Löslichkeit zeigt; die schönen durchsichtigen rosafarbigten Tafeln werden schon bei der geringsten Berührung mit Wasser trübe und wie zerfressen, worauf sie schnell mit krystallinischer Textur zu zerfallen scheinen und sich auflösen. Oft gelingt es aus einer solchen Lösung durch Zusatz von Salzsäure endlich die Bildung der rubinrothen Säulchen zu bewirken; da sich diesen aber stets Chloride der Alkalien beimengen, so wird ein Umkrystallisiren höchst beschwerlich; je weiter man in den Versuchen der Reinigung auf diese Weise geht, um so auffallender verändern sich die Farbe, das Aussehen sowie die Krystallform der nach dem Concentriren sich ausscheidenden Verbindungen, sei es zum Theil in Folge des Uebergangs des Salzes erster Reihe in das weniger gut krystallisirende, der zweiten, von dem oben gesprochen ist, sei es zum Theil vielleicht durch Bildung anderer mehr oder weniger Krystallwasser enthaltender Salze. Es ist auch möglich, dass eine fernere Ursache jener Erscheinungen das Vorhandensein bisher noch unbekannter Chlorstufen des Rhodiums bildet; diese könnten ebenso gut bei der Oxydation der wäss-

rigen Lösung der aufgeschlossenen Masse aus dem Rh_2Cl_6 entstanden sein, wie das IrCl_4 aus dem Sesquichlorid, und werden während des Abdampfens der Lösung theilweise wieder zersetzt; die Existenz eines solchen Rhodiumchlorids RhCl_4 ist um so wahrscheinlicher, als auch ich öfter beim Concentriren und Umkrystallisiren solcher Lösungen ein deutliches Schäumen in der Flüssigkeit beobachtet, und dabei den Geruch von Chlor constatirt habe. Eine ähnliche Zersetzung hat auch Claus gelegentlich der Versuche zur Darstellung des dem RhCl_4 entsprechenden höheren Oxyds constatirt, als er eine kalische Lösung des Sesquioxihydrats mit Chlor behandelte; das vermuthliche Oxyd wurde in Salzsäure gelöst, aber das eventuell entstandene Chlorid zersetzte sich beim Erhitzen unter Chlorentwicklung in das gewöhnliche rothe Sesquichlorid (Beiträge pag. 68). Endlich sollen nach Claus die Salze des Iridiums und Rhodiums isomorph sein und in allen möglichen Verhältnissen mit einander krystallisiren, so dass man wohl in den seltensten Fällen durch Krystallisation auf dem oben angegebenen Wege eine Trennung beider Metalle erzielen wird.

Wie unvollständig die Zersetzung der gelösten Kaliumsalze aus der aufgeschlossenen Masse durch Chlorammonium trotz längerer Digestion mit einem Ueberschuss desselben und wiederholten Erwärmens und Abdampfens während der Reinigung, vor sich geht, lehrt folgende Analyse eines auf die mühsamste Weise und unter grossen Verlusten durch Umkrystallisiren gereinigten Salzes, welches sich schon dem äusseren Ansehen nach als ein Gemenge des Salzes erster und zweiter Reihe erkennen liess.

Nach Trocknen bei 100° bis constantem Gewicht gaben:

0,4580 grm. Substanz in Wasserstoff geglüht 0,2844 grm. Metall = 62,09%; nach Auslaugung desselben mit heissem Wasser blieben 0,1278 grm. Metall = 27,90%, welche reines Rhodium von hellgrau metallglänzender Farbe waren und ein starkes Absorptionsvermögen zu Wasserstoff zeigten. Das Auslaugewasser gab mit AgNO_3 einen copiosen Niederschlag von AgCl , welcher

0,3011 gr. wog, entsprechend 16,2% Chlor. Aus dem während der Reduction im Wasserstoffstrom vorgelegten Wasser der Kolben wurden 0,5842 grm. AgCl gefällt, entsprechend 31,6% Cl.

Das Rhodiumsalz erster Reihe erfordert $Rh = 26,20\% Cl. = 53,45\%$
 „ „ „ „ „ „ 31,08 „ „ 52,78 „

Berechnet man aber die gefundenen Mengen Chlor eines jeden Chlorsilberniederschlags auf die entsprechende Menge Salmiak- und Chlorkaliumdoppelsalz, und vergleicht damit die der Theorie nach in einem solchen Gemenge beider Verbindungen erforderliche Procentzahl Rhodiummetall oder die den respectiven Chlormengen entsprechende Summe von angewandter Substanz, so stimmen die Resultate der Analyse ziemlich überein auf ein Gemenge von $Rh_2Cl_6 + 4NH_4Cl + 2H_2O$ mit $Rh_2Cl_6 + 4K_2Cl + 2H_2O$, von denen ersteres Salz noch eine gewisse Quantität des Salzes der ersten Reihe $Rh_2Cl_6 + 6NH_4Cl + 3H_2O$ enthält; denn:

0,1453 Cl (= 0,5842 AgCl) entsprächen 0,3031 grm. $Rh_2Cl_6 + 4NH_4Cl + 2H_2O$ und

0,0744 Cl (= 0,3011 AgCl) entsprächen 0,1584 grm. $Rh_2Cl_6 + 4K_2Cl + 2H_2O$,

zusammen also 0,4616 grm. gemengter Salze, wogegen zur Analyse wirklich verwandt wurden 0,4580 grm.

Dieselben Quantitäten Chlor würden in obigen Formeln verbunden sein mit: 0,0854, respective mit 0,0437 grm. Rhodiummetall, im Ganzen also mit 0,1292 grm., während 0,1278 grm. gefunden wurden.

Dasselbe Ergebniss unvollständiger Umsetzung zeigte die Analyse von Iridiumsalmiak, welcher durch wiederholtes Eindampfen des leichter löslichen Kaliumiridiumsalzes mit einem Ueberschuss von Salmiak, Umkrystallisiren und Waschen mit wenig Wasser, darauf mit verdünntem Alcohol, worin die Verbindung unlöslich ist, in schönen fast absolut schwarzen microscopischen Octaëdern, in Form

eines blättrig krystallinischen Pulvers erhalten wurde. 0,2646 grm. des trocknen Salzes gaben in Wasserstoff erhitzt 0,1258 grm. Metall, aus welchem Wasser eine kleine Menge Chlorkalium auszog, wornach 0,1137 grm. Metall oder 42,97% nachblieben. Das Auslaugewasser gab 0,0247 grm. AgCl = 2,30% Cl; in dem vorgelegten Wasser der Kolben wurden 0,4695 grm. AgCl = 43,87% bestimmt, was zusammen mit dem in Form des Chlorkaliumdoppelsalzes vorhandenen Chlor 46,17% bildet. Es lag also auch hier ein mit wenig Kaliumiridiumsalz verunreinigter Iridiumsalmiak vor, dessen Formel 44,29% Ir und 47,65% Cl verlangt.

Nachdem die Operation des Aufschliessens dieses Metallgemenges mit Chlorkalium oder -natrium im Chlorstrom, so oft wiederholt war, bis das noch Unaufgeschlossene nach einer neuen Behandlung in Chlor beim nachherigen Auslaugen der Masse mit Wasser, Letzteres nur ganz schwach gelbbraun färbte, hinterblieb doch noch ein im Vergleich zur ursprünglichen Metallquantität ziemlich beträchtlicher schwarzer Rückstand. Es muss dabei bemerkt werden, dass nach jedesmaligem Lösen der geglühten Masse, der unaufgeschlossene Rest gut ausgewaschen, getrocknet und darauf von Neuem im Wasserstoffstrom geglüht wurde; dabei wurde unter beträchtlicher Wasserbildung eine um so auffallendere Reduction beobachtet, als der Rest schwieriger aufschliessbar erschien. Aus dem letzten, nach langer Einwirkung von Chlor bei Glühhitze auf den mit einem grossen Ueberschuss von Kochsalz gemengten Rückstand, erhaltenen unbestimmt grünlichgelb bis braun gefärbten Auslaugewasser, konnten nur höchst geringe Mengen von Iridium als Iridiumsalmiak bestimmt werden, wiewohl die Erscheinungen während der Untersuchung dieses Products im Ganzen wenig Aehnlichkeit mit dem Verhalten einer Iridiumlösung zeigten. Die Menge des darnach fast intact gebliebenen schwarzen Rückstandes war nahezu dieselbe wie vor dem Glühen in Chlor, und ist mir noch nicht gelungen seine Natur festzustellen. Beim Ueberleiten von Wasserstoff über das schwach erhitzte tief-schwarze Pulver bildete sich wieder eine grosse Menge Wasser; dem-

nach muss darin ein höchst leicht oxydirbares Metall enthalten sein, da das eben reducirte Pulver im Luftstrom kurze Zeit erhitzt und darin erkaltend sich neuerdings oxydirt hatte, bei darauffolgender Einwirkung von Wasserstoff aber wiederum eine in der vorigen Reduction erhaltenen gleich grosse Quantität Wasser entband.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass eine Trennung und Reindarstellung von Rhodium und Iridium aus dem in Chlor aufgeschlossenen Gemenge beider Metalle durch Ueberführung in die Salmiakdoppelsalze und Krystallisiren derselben, nicht empfehlenswerth ist. Bei Anwendung aber der oben beschriebenen Methode der Umwandlung in die entsprechenden Basen durch Kochen mit Ammoniak konnte ich auch aus diesen letzten Rückständen wenigstens die bei weitem grösste Menge des Rhodiums rein in der Form des Salzes der Rhodiumbase gewinnen.

V. Einige Beobachtungen über das Verhalten der vier reinen Platinmetalle — Palladium, Rhodium, Iridium und Platin.

Von verschiedenen während der vorliegenden Arbeit über Platinmetalle gemachten Beobachtungen sei zum Schluss einiger Eigenschaften derselben erwähnt, welche, obwohl noch lange nicht genügend untersucht, dennoch zur Vervollständigung unserer Kenntniss der Chemie dieser Gruppe von Elementen, ihres allgemeinen Charakters wegen, hier angeführt zu werden verdienen. Dieselben sollen mit anderen ähnlichen Erscheinungen zum Theil Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden, über deren Resultate ich seiner Zeit ausführlicher mitzutheilen hoffe.

Im Allgemeinen schliessen sich die gleich zu schildernden Eigenschaften der Metalle dem früher von mir im Bd. XIV der Berichte kurz beschriebenen Verhalten des Palladiums, Rhodiums und Platins zu Leuchtgas an; wie es sich dort von einer eigenthümlichen

absorbirenden Wirkung des Metalls zu Kohlenstoff handelt, so beziehen sich die folgenden Versuche auf ähnliche Verhältnisse gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff.

In den vorhergehenden Blättern war häufig von dem Verhalten des metallischen Rhodiums zu Wasserstoff die Rede. Ich habe schon früher in den Berichten (Bd. XIV, pag. 632) dieser von mir zuerst constatirten Eigenschaft jenes Metalls, Wasserstoff ähnlich zu absorbiren, wie es bisher nur für das Palladium bekannt war, erwähnt und nur kurz auf jene Eigenthümlichkeit hingewiesen. In der Folge habe ich mich davon überzeugt, dass dieselbe Wasserstoffabsorptionsfähigkeit in grösserem oder geringerem Maasse allen bisher von mir dargestellten und näher untersuchten Platinmetallen, nämlich dem Palladium, Rhodium, Iridium und Platin innewohnt. Ob diese Absorption als eine einfache Oberflächenwirkung poröser Körper oder als eine wirkliche, wenn auch sehr lose chemische Verbindung in der Art eines Amalgams mit Wasserstoff und dem betreffenden Metall definirt werden muss, werden genauere und mit reicheren Mitteln anzustellende Forschungen ergeben. Folgende Notizen mögen nur die Aufmerksamkeit anderer Chemiker auf diese, wie es scheint, der Platingruppe allgemein angehörenden Eigenschaft hinlenken.

Lässt man das aus irgend einem Doppelsalze mit Chlorammonium oder dem Salz der Rhodiumbase durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirte Rhodiummetall, welches meist in Pseudomorphosen der ursprünglichen Krystalle oder als feinkörniges Metallpulver¹⁾ erhalten wird, im Wasserstoffstrome erkalten, so genügt der geringste Luftzutritt um eine reichliche fast augenblickliche Wasserbildung erfolgen zu lassen. Dabei erhitzt sich das Metall so bedeu-

¹⁾ Einen Metallschwamm, ähnlich dem durch Glühen der entsprechenden pulverig krystallinischen Verbindungen des Palladiums und Platins resultirenden, habe ich niemals aus den Rhodium- und Iridiumsalzen erhalten können. Selbst nach anhaltendem starken, bis zur Erweichung von schwer schmelzbarem Glase fortgesetztem Glühen, backen die metallischen Particelchen nicht im Mindesten zusammen.

tend, dass feiner vertheilte Parthieen desselben erglimmen und der übrige das Kugelrohr füllende Wasserstoff unter Umständen mit einer kleinen Explosion verbrennt. Trocknet man den Inhalt des Rohres durch gelindes Erwärmen und Hindurchsaugen von Luft, und leitet über das wieder erkaltete Metall abermals Wasserstoff, so erhitzt sich dasselbe fast momentan; es bildet sich ein Beschlag von Wasserbläschen durch Verbrennung des Wasserstoffs mit der in den Poren des Metalls enthaltenen Luft, und das Rhodium beladet sich neuerdings mit dem Gas, welches später in vorhin angegebener Weise bei Luftzutritt verbrennt. In dieser Hinsicht gleicht also das Rhodium vollkommen dem Palladium; wahrscheinlich wird nur die Intensität der Absorption, sowie die Menge des in der Zeiteinheit absorbirten Gases eine von dem Palladium verschiedene sein, wie Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, quantitativ nachweisen sollen. Dass aber beim Rhodium wirklich von einer wahren Absorption oder Occlusion mit Wasserstoff gesprochen werden darf, wie es bereits längst für das Palladium bekannt ist, bewies mir nicht allein dasselbe eben angeführte Verhalten aller bisher aus den dargestellten Rhodiumsalzen gewonnenen Metallproben, sondern auch Versuche, welche ich genau nach derselben Weise und mit demselben Apparat, mit im luftleeren Raum befindlichen Rhodium angestellt habe, wie ich es oben für das Palladium angegeben. Das Rhodium war aus chemisch reinem Rhodammoniaksalz $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$ gewonnen; ohne fühlbare Erwärmung desselben verschwand allmählig ein Theil des vorher gemessenen Wasserstoffvolumens unter Absorption, aber bedeutend langsamer, als mit Palladium. Auch in diesem Falle ging die Absorption nur bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; das geringste Erwärmen des Rhodiums von aussen genügte, um sofort den grössten Theil schon absorbirten Gases auszutreiben. Nach Unterbrechung des Versuches erhitzte sich das mit Wasserstoff beladene Metall unter Wasserbildung stark an der Luft, so dass feinere Partikelchen erglüheten.

Platin in Schwammform, sowie auch Iridium besitzen dieselbe

Eigenschaft der Wasserstoffabsorbirbarkeit. Das aus deutlich krystallinischem reinen Iridiumsalmiak (die Reinheit des Präparats war durch Analyse bestätigt) als feines stark abfärbendes schwarzes Pulver resultirende Metall, scheint sogar jene Fähigkeit in noch erhöhterem Maasse zu zeigen. Leitet man über das in einer Kugelhöhre befindliche kalte Metall bei gewöhnlicher Temperatur trocknen Wasserstoff, so erhitzt es sich oft bis zum Erglühen; es tritt erst eine reichliche Wasserbildung ein, und lässt man im Gasstrom erkalten, so beladet sich das Iridium gleichfalls mit Wasserstoff, welcher nachher unter Luftzutritt augenblicklich unter Erglimmen und Bildung von viel Wasser verbrennt. Lässt man frisch aus Iridiumsalmiak reducirtes Metall im Strom trockner Kohlensäure erkalten und leitet dann ohne eine Spur Luft dazu gelangen zu lassen sofort langsam Wasserstoff über das kalte Metall, so tritt auch hierbei eine wenn auch geringere aber doch deutlich wahrnehmbare Wärmeentwicklung auf, das Iridium beladet sich mit Wasserstoff und erglimmt unter Wasserbildung neuerdings an der Luft.

Ganz ähnlich verhält sich auch Platinschwamm, welcher demnach nicht nur Sauerstoff in seinen Poren zu verdichten vermag, sondern auch Wasserstoff und vielleicht andere Gase. Ein Platinschwamm entwickelt viel Wärme, wenn man Wasserstoff über denselben leitet; auch hier beobachtet man nach erfolgter Erkaltung des Metalls im Gas, bei darauf folgendem Luftzutritt neue Wärmeauscheidung und reichliche Wasserbildung. Eine eingehendere Vergleichung dieser Absorptionsfähigkeit der besprochenen Metalle habe ich begonnen.

Es ist merkwürdig, dass jene Eigenschaft, namentlich leichter beim Palladium, Rhodium und Iridium, unter noch nicht genauer festgestellten Verhältnissen, vollkommen verschwinden kann¹⁾, ähn-

1) Ich muss hier eine im Band XIV, 632 der Berichte in meiner Mittheilung gemachte irrthümliche Angabe berichtigen, nach welcher das aus dem Salz der zweiten Reihe $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ resultirende Rhodiummetall weit weniger

lich wie die bekannte Eigenthümlichkeit des Platinschwamms im Döbereiner'schen Feuerzeug, welches mit der Zeit und nach häufigerem Gebrauch bekanntlich ebenfalls schwächer und endlich gänzlich zu wirken aufhört. Wahrscheinlich werden auch für diese Metalle die allgemein als Ursachen der Schwächung der Contactwirkungen des Platins anerkannten Gründe maassgebend sein, da dieselben, wie ich beobachtet, durch längeres Liegen an der Luft als auch im geschlossenen Raum die Eigenschaft sich in Wasserstoff zu erhitzen und denselben zu absorbiren, einbüßen. Dann gelingt es aber oft nach einmaligem gelindem Glühen und Durchziehen von Luft über das in einer Kugelhöhle befindliche Metall, ihm die ursprüngliche Fähigkeit zurückzugeben. Dasselbe geschieht, wie es scheint noch sicherer durch Glühen in Luft und dann in Wasserstoff.

Am energischsten scheinen die genannten Metalle gleich nach beendeter Reduction durch Wasserstoff aus ihren Verbindungen zu wirken. Man kann dann unzählige Male den Versuch mit dem Ueberleiten von Wasserstoffgas über das kalte Metall mit demselben Effect wiederholen und ebenso nach erfolgter Erkaltung resp. Occlusion, die sofortige Verbrennung vom absorbirten Wasserstoff zu Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung beobachten, ohne dass jene Erscheinung an Intensität abzunehmen scheint.

Eine andere bis jetzt weniger bekannte und untersuchte Eigenthümlichkeit dieser zu den edelsten, mithin von allen Reagentien wenigst angreifbaren Metallen gehörenden Elemente, bildet ihr Verhalten zu Sauerstoff, nämlich ihre verhältnissmässig leichte Oxydirbarkeit.

Es ist bekannt, dass das Palladium, welches von allen Platinmetallen das der Kupfer-Silbergruppe ähnlichste ist, beim Erhitzen

Absorptionsfähigkeit zu Wasserstoff zeige, als das aus dem in schönen rubinrothen Krystallen krystallisirende Salz erster Reihe $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Spätere Versuche lehrten, dass beide Metalle in dieser Beziehung gleiche Eigenschaften besitzen.

an der Luft bläulich anläuft, indem es sich oberflächlich mit einer Oxydschicht bedeckt. Nach Berzelius (vergl. Gmelin-Kraut III, 1223) soll gerade das in fein vertheiltem Zustande durch Reduction in Wasserstoff erhaltene Metall beim Erhitzen an der Luft blau anlaufen, aber mit einer durch die Waage nicht wahrnehmbaren Gewichtszunahme. Ich habe gefunden, dass bei solchem schwammartigen Palladium, welches in einer Kugelhöhle gelinder Rothgluth ausgesetzt wird, in sehr kurzer Zeit schon (c. 5—10 Minuten) eine ganz bedeutende Gewichtsvermehrung von mehreren Procenten eintritt. In der That gelang es bei Wiederholung des Versuchs mit einer vorher gewogenen aus reinem Palladossalz dargestellten im Wasserstoffstrom stark ausgeglühten Metallmenge, die Oxydation auf diese Weise bis zur Bildung des Suboxyduls Pd_2O zu führen. Statt 6,99% der Theorie nach im Suboxyduls enthaltenen Sauerstoffs, wurden 6,68% gefunden. Bei weiterem Glühen im Luftstrome blieb das Gewicht des entstandenen Oxyds constant. Der hellgraue Palladiumschwamm, welcher während der Oxydation verschiedenartig gefärbt erscheint, geht nach erfolgter Bildung des Suboxyduls in ein homogenes schwarzgraues Pulver über; leitet man über dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff, so entfärbt es sich fast augenblicklich unter Wasserbildung und in wenigen Momenten ist die Reduction zu Metall vollzogen.

Was wir bezüglich dieses Verhaltens vom Rhodium wissen, beschränkt sich meines Wissens nur auf eine Angabe von Berzelius, nach welcher das pulvrige Metall beim Rothglühen an der Luft durch Bildung von Oxydul allmählig bis zur Bildung des gemischten Oxyds $3\text{RhORh}_2\text{O}_3$ mit 18,04% theoretischem Sauerstoffgehalt (gefunden 18,07%), oxydirt werden soll. Nach Claus, welcher aber das von Berzelius dazu und zu den Versuchen der Darstellung verschiedener Chlorstufen benutzte Metall, für unreines wahrscheinlich mit Ruthenium gemengtes hielt, welchem diese Eigenschaft Sauerstoff bei schwachem Glühen zu absorbiren in hohem Maasse zukommen soll, sind aber die auf genannte Weise erhaltenen Verbindungen kein

bestimmtes Oxyd, sondern nur Gemenge wechselnder Mengen unoxydirten Metalls mit den Oxyden des Rhodiums. Claus sagt ferner, dass es durchaus nicht möglich sei, durch dieses Verfahren das Metall vollständig in eine Oxydstufe von bestimmter Zusammensetzung zu bringen, da das reine Rhodium keineswegs so leicht Sauerstoff zu absorbiren vermöge, als man bisher geglaubt hat.

Ich war um so mehr erstaunt, dass dieses so unangreifbare, in reinem Zustande — wie ich es aus nachweisbar chemisch reinen Verbindungen sowohl der Rhodiumbase, als auch den Doppelsalzen mit Chlorammonium in den Analysen gewonnen hatte — selbst in Königswasser kaum in Spuren lösliche Metall, eine verhältnissmässig grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff beim Glühen an der Luft zeigte. Ich hatte vorher häufig beobachtet, dass, wenn man das hellgraue körnig krystallinische Metall aus dem Salz der Rhodiumbase offen an der Luft, etwa auf einem Platinblech in der Flamme eines gewöhnlichen Bunsen'schen Brenners erhitze, dasselbe nach kurzer Zeit schwarze Ränder erhielt und endlich die ganze Oberfläche des kleinen Metallhaufens schwarzgrau gefärbt wurde. Liess man darauf über das noch warme Metall trockenes Wasserstoffgas ausströmen, so erglühete unter Reduction alle dunkel gefärbten Parthieen und die ursprüngliche hellgraue Metallfarbe wurde wiederhergestellt. Bei Wiederholung desselben Versuches mit einer zuvor abgewogenen Menge reinen Rhodiums aus dem Doppelsalz zweiter Reihe $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, in einer ebenfalls vorher gewogenen Doppelkugelhöhre, durch welche unter schwachem Rothglühen des Metalls ein Strom trockener Luft geleitet wurde, erhielt ich nach verhältnissmässig kurzer Zeit Zahlen, welche ziemlich gut auf die Bildung eines nach bestimmten Proportionen zusammengesetzten Oxyds des Rhodium — nämlich des RhO oder Oxyduls stimmen. Das Metall war durchweg dunkelschwarz gefärbt. Als nach erneuertem Ueberleiten von Luft keine Gewichtszunahme mehr zu constatiren war, wurde gewogen und dasselbe Kugelrohr mit einer gewogenen Chlorkalciumröhre verbunden, worauf über das oxydirte Rhodium ein langsamer

Strom von Wasserstoffgas, anfangs ohne Erhitzen, zur Verdrängung des etwa absorbirten Sauerstoffgases im porösen Pulver, dann unter schwachem Glühen geleitet wurde. Bei der gelindesten Erwärmung erglühete die ganze Masse und eine entsprechende Menge von Wasserdampf condensirte sich in der zweiten Kugel in Tropfenform, von wo es dann vollständig in das Chlorkalciumrohr getrieben wird.

0,1103 grm. Rhodium hatten nach etwas über einer Stunde Glühen im Luftstrom zugenommen um 0,0143 grm. oder 12,96%; das gebildete Wasser betrug 0,0169 grm. entsprechend 0,0150 grm. Sauerstoff oder 13,59%. Die Formel des Rhodiumoxyduls RhO verlangt aber 13,29% Sauerstoff, was den gefundenen Resultaten ziemlich nahe kommt. Die Differenz zwischen der aus der Gewichtszunahme des Metalls gefundenen, und der aus der entstandenen Wassermenge berechneten Sauerstoffmenge, hat seinen Grund wahrscheinlich in der Contactwirkung des noch mit Luft imprägnirten porösen Pulvers, wodurch beim Ueberleiten von Wasserstoff auch der nicht chemisch gebundene Sauerstoff der absorbirten Luft theilweise mit verbrannte.

0,2430 grm. Rhodium aus chemisch reinem zuvor analysirtem Salz der Rhodiumbase $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\cdot 10\text{NH}_3$, in körnig krystallinischen Pseudomorphosen der ursprünglichen Verbindung, erlitten nach ungefähr anderthalbstündigem Glühen im Luftstrom eine Gewichtszunahme von 0,0315 grm. oder 12,96%. Bei niedriger Temperatur ging die Oxydation langsam vor sich, erst bei voller starker Rothgluth erlangte die Gewichtszunahme das der Bildung des Oxyduls entsprechende Maximum.

Ganz ähnlich verhielt sich ein in schönen grauweissen metallglänzenden Säulen durch Reduction des in derselben Form krystallisirenden Doppelsalzes der ersten Reihe erhaltenes Metall; in kurzer Zeit verlor es sein glänzendes Aussehen vollkommen und hatte um sechs Procen te an Gewicht zugenommen.

Noch unerwarteter war aber derselbe Erfolg mit aus chemisch reinem vorher analysirtem Iridiumsalmiak durch starkes Glühen in

Wasserstoff dargestelltem Iridiummetall. Soviel mir bekannt, ist auch diese anscheinend leichte Oxydirbarkeit bis jetzt noch nicht am Iridium constatirt worden, welches von allen Platinmetallen als das edelste und gegen alle Angriffe beständigste gehalten wird ¹⁾.

Der Versuch geschah auf genau dieselbe Weise, wie mit dem Rhodium. An dem an und für sich schwarzen nicht metallisch glänzenden Metallpulver konnte keine Farbenveränderung wahrgenommen werden. Merkwürdig war aber eine beim Rhodium nicht beobachtete Erscheinung, dass nach der ersten Reduction des oxydirten Metalls, wahrscheinlich in Folge stärkeren Glühens, das schwerschmelzbare Glas, welches bei allen anderen Reductionen von Iridiumsalmiak im Wasserstoffstrom niemals angegriffen wurde, dort, wo das Metall mit demselben in Berührung war, einen dunklen, im durchfallenden Lichte grünlich bis gelblichbraun-gefärbten Fleck bekam, offenbar in Folge der Bildung eines Iridiumoxydsilicats. Bei Wiederholung der Operation nahm die Grösse des Flecks zu.

Die Analyse des Iridiumsalmiaks ergab folgende Zahlen:

0,5788 grm. gaben 0,2571 grm. Metall und 1,0877 grm. Chlorsilber.

Die Formel $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$

verlangt	gefunden
$\text{Ir} = 44,29\%$	44,42%
$\text{Cl} = 47,65$	46,47

0,2502 grm. bei dieser Analyse gewonnenen Metalls hatten nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden Erhitzen in der Luft eine constant bleibende Gewichtszunahme von 0,0114 grm. erlitten, oder 4,55%.

Im zweiten Versuch betrug die Zunahme 0,0106 grm. = 4,23%, das gebildete Wasser wog 0,0150 grm. entsprechend 0,0133 grm.

1) Bd. III, pag. 1290 des Handbuchs von Gmelin-Kraut ist bei Erwähnung der Eigenschaft des Iridiums, nach welcher das nicht durch Weissglühen weiss und dicht gewordene Metall sich beim Erhitzen an der Luft oxydiren soll, der Autor jener Beobachtung leider nicht angeführt.

Sauerstoff = 5,31%. Die Formel des Suboxyduls Ir_2O verlangt 3,88% O, die des Oxyduls IrO — 7,47% O.

Da es wahrscheinlich ist, dass die so gebildeten Oxyde bei höherer Temperatur wieder zu Metall und Sauerstoff zerfallen, so wäre es möglich, bei Wiederholungen des Versuches unter Einhaltung der vorher constatirten günstigsten niederen Temperatur, auf eine der berechneten Zahlen zu kommen, zwischen denen die oben gefundenen Mengen Sauerstoff in der Mitte stehen. Doch könnte auch die nach fortgesetztem Glühen und Ueberleiten von Luft beobachtete constant bleibende Gewichtszunahme auf die Existenz einer bestimmten Verbindung $\text{Ir}_2\text{O} + \text{IrO}$ deuten, deren Formel 5,11% Sauerstoff verlangt, worüber genauere Untersuchungen entscheiden müssen.

Die Reduction des oxydirten Iridiums traf schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen ein, und zwar so schnell, dass auch ein Theil des noch nicht verdrängten absorbirten Sauerstoffs der Luft mitverbrannte, woraus sich die höher gefundene Wassermenge erklärt, als sie der Gewichtszunahme entspricht.

Unter genau denselben Umständen verhält sich aber das Platin edler, als die eben erwähnten Metalle. Eine gewogene Menge aus chemisch reinem Platinsalmiak dargestellten Platinschwamms zeigte selbst nach stundenlangem Glühen im Luftstrome keine Spur von Farbenänderung oder Gewichtszunahme durch Oxydation.

Diese eben beschriebene unerwartet leichte Oxydationsfähigkeit der so beständigen edlen Platinmetalle findet eine Art Analogie in dem Verhalten derselben Metalle gegen gewöhnliche Salzsäure bei freiem Luftzutritt.

Es ist in den Abschnitten über Palladium und Rhodium wiederholt von der verhältnissmässig leichten Angreifbarkeit der gefällten Platinmetalle durch kalte Salzsäure beim Stehen an der Luft Erwähnung geschehen. Man konnte aber immerhin diese Eigenthümlichkeit auf Rechnung einer Massenwirkung oder einer Art Contacterscheinung schreiben, und sie durch die gleichzeitige Auflösung respective Oxydation der in den gefällten Rückständen reichlich vor-

handenen unedlen Metalle erklären, welche die sonst in den gewöhnlichen Säuren als absolut unlöslich geltenden meisten Platinmetalle in Mitleidenschaft zieht. Doch haben mich unzählige Beobachtungen in dieser Richtung vom Gegentheil überzeugt. Ein jedes der bis jetzt untersuchten Platinmetalle, namentlich das Palladium und Rhodium, aber selbst das so schwer angreifbare Iridium zeigen eine verhältnissmässig so leichte Löslichkeit oder Angreifbarkeit von gewöhnlicher reiner Salzsäure an der Luft, dass es fast merkwürdig erscheint, wie eine so allgemeine Eigenschaft nicht früher constatirt worden ist. Lässt man reinen von der Analyse eines der früher erwähnten Salzes des Palladium oder seiner Base erhaltenen Palladiumschwamm binnen einiger Stunden mit etwas Salzsäure übergossen offen an der Luft stehen, so hat sich die Säure deutlich gelbröthlich gefärbt; ein geringer Zusatz von Chlorammonium und Abdampfen der Probe bewirkt dann die Krystallisation des in schönen langen Spiessen und Säulen krystallisirenden charakteristischen Salzes: $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Ebenso leicht lässt sich Rhodium, in der Form, wie es gewöhnlich durch Reduciren seiner Verbindungen durch Wasserstoff erhalten wird, durch Salzsäure an der Luft oxydiren. Ein solches selbst beim Kochen in Königswasser absolut unlösliches Metallpulver färbt schon nach einigen Stunden kalte Salzsäure, wenn es mit derselben möglichst so benetzt wird, dass ein Theil des Metalls zugleich mit Luft in Berührung ist — deutlich rosaroth; nach 24 Stunden ist die Säure himbeerroth gefärbt. Am schnellsten erleiden diese Auflösung selbstverständlich die durch Eisendraht aus salzsaurer Lösung als feine Metallfasern gefällten Metalle, namentlich Palladium und Rhodium zusammen; es gelingt eine solche Quantität von Metallen in verhältnissmässig wenig Zeit vollständig aufzulösen, wenn man nur Sorge dafür trägt die an der Luft verdampfende Säure dann und wann zu erneuern. Doch auch das in dichten grösseren metallischen Körnern zuvor stark ausgeglühte Rhodium, wie es aus den glänzenden runden harten Krystallen der Rhodiumbase erhalten wird,

färbt kalte Salzsäure schon binnen 10—12 Stunden tief himbeerroth.

Auch Iridiummetall, in dem Zustande, wie es aus reinem Iridiumsalmiak nach der Analyse resultirte, wurde mit Salzsäure benetzt und an der Luft liegend, angegriffen; die Färbung der Säure ist in diesem Falle nur bedeutend schwächer, als in den vorhergehenden Beispielen, da wahrscheinlich analog dem aus Rhodium gebildeten Rhodiumsesquichlorid, Iridiumsesquichlorid Ir_2Cl_6 entsteht, welches grünlich gefärbt sein soll. Die Farbe der Salzsäure ist schmutzig gelblich oder grünlichbraun.

In allen genannten Fällen ist keine Spur einer Wasserstoffentwicklung zu bemerken.

Thesen.

1. Das chemische Studium natürlich vorkommender Producte sollte heutzutage mehr gepflegt werden, als dasjenige der im Laboratorium künstlich und gewissermaassen nach einer Schablone dargestellten organischen Substanzen, was dem wirklichen Gedeihen und Fortschreiten der Wissenschaft mehr entsprechen würde.

2. Das Platin und seine Begleiter haben sich in der Natur möglicherweise aus einer Grundsubstanz gebildet, und stehen zu einander etwa in dem Verhältniss isomerer Körper.

3. Je ausgezeichneter in Elementen die metallischen Eigenschaften ausgeprägt sind, ein desto grösseres Bestreben scheinen dieselben gerade zu Metallen in elementarer Gestalt zu besitzen. Beispiel: Die Metalle der Platingruppe.

4. Es ist keine Aussicht dazu vorhanden, dass der Ammoniak-sodaprocess den Leblanc'schen einst vollständig verdrängen wird.

5. Die Valenzen der Elemente sind nicht constant.
