

# Ein Beitrag zur Analyse der Platinmetalle

---

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich

zur Erlangung der

**Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften**

genehmigte

Nr. 558

**Promotionsarbeit**

vorgelegt von

**Max Zürcher**, dipl. Ingenieur-Chemiker

aus Teufen

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur

---

**Weida i. Thür. 1929**

Druck von Thomas & Hubert  
Spezialdruckerei für Dissertationen

Leer - Vide - Empty

**Meinem Vater**

Leer - Vide - Empty

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer,  
Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell,  
meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung und  
wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

Leer - Vide - Empty

# Inhaltsübersicht.

Seite

I. Die qualitativen Reaktionen der Platinmetalle . . . . .	9
1. Allgemeine Eigenschaften und Stellung der Platinmetalle im periodischen System . . . . .	9
2. Die Oxyde und Hydroxyde der Platinmetalle . . . . .	11
3. Die Sulfide der Platinmetalle . . . . .	20
4. Reduktionen . . . . .	23
5. Fällende Kationen . . . . .	26
6. Reaktionen mit Anionen . . . . .	27
a) Reaktionen mit Bromid . . . . .	28
b) Reaktionen mit Jodid . . . . .	28
c) Reaktionen mit Cyanid . . . . .	29
d) Reaktionen mit Nitrit . . . . .	31
7. Zusammenstellung einiger typischer Reaktionen der Platinmetalle . . . . .	32
a) Auf nassem Wege . . . . .	32
b) Auf trockenem Wege . . . . .	34
8. Ausführung der qualitativen Trennung der Platinmetalle in Mikroform . . . . .	36
II. Die quantitative Bestimmung der Platinmetalle . . . . .	41
1. Titrations mit Zinnchlorür . . . . .	42
2. Titrations mit Titantrichlorid . . . . .	46
3. Titration auf acidimetrischem Wege . . . . .	53
4. Weitere Austauschreaktionen des Platinchloridkomplexes . . . . .	54
a) Bromid . . . . .	54
b) Jodid . . . . .	54
c) Cyanid . . . . .	55
d) Thiosulfat . . . . .	55
e) Sulfid . . . . .	55
5. Titrations ausgehend vom Platinjodidkomplex . . . . .	56
a) Mit Thiosulfat . . . . .	56
b) Mit Cyanid . . . . .	59
6. Titrations ausgehend vom Platincyanidkomplex mit Silber . . . . .	63
7. Versuche zur Herstellung freier Platin-Ionen . . . . .	66
8. Organische Komplexe . . . . .	67
9. Übersicht über die Methoden der quantitativen Analyse der Platinmetalle . . . . .	67
a) Der Aufschluß der Platinmetalle . . . . .	67
b) Vergleich der einzelnen Methoden . . . . .	72
10. Beispiel einer quantitativen Analyse eines Platinerzes . . . . .	74
III. Eine Methode zur Mikrobestimmung von Gold . . . . .	79

Leer - Vide - Empty

## I. Die qualitativen Reaktionen der Platinmetalle.

### 1. Allgemeine Eigenschaften und Stellung der Platinmetalle im periodischen System.

Die Lösungen der Platinmetalle zeigen Eigenschaften, die sich, namentlich in analytischer Beziehung, von denen der andern Metalle wesentlich unterscheiden. Daraus ergeben sich auch die Schwierigkeiten bei der analytischen Trennung und die widersprechenden Angaben, die sich oft in der analytischen Literatur darüber finden. Reaktionen, die bei andern Metallen rasch und sicher verlaufen, wie z. B. die Bildung der Hydroxyde, Sulfide und Komplexreaktionen, gehen bei den Platinmetallen sehr oft langsam und unsicher, manchmal schlecht reproduzierbar, so daß sich leicht Fehlschlüsse einstellen bezüglich des Reaktionsverlaufs.

Aus der Stellung der Platinmetalle im periodischen System lassen sich verschiedene Eigenschaften voraussagen. Nach den physikalischen Eigenschaften lassen sich scharf die beiden Horizontalreihen

Ru, Rh, Pd (Ordnungszahlen: 44, 45, 46)  
und  
Os, Ir, Pt (Ordnungszahlen: 76, 77, 78)

unterscheiden, während bei den chemischen Eigenschaften, die durch das Verhalten der Außenelektronen bedingt sind, die Zusammengehörigkeit innerhalb der Gruppe nach den Vertikalreihen: Ru, Os; Rh, Ir; Pd, Pt mehr zutage tritt. Eigenschaften, die abhängig sind von der Hydratation (z. B. Alterungserscheinungen) oder von der Molekülgröße (z. B. Beständigkeit der kolloiden Lösungen) treten mit zunehmender Ordnungszahl intensiver auf,

sind also bei Os, Ir, Pt am stärksten. Die Tendenz, sehr beständige Komplexsalze zu bilden, ist allen Metallen der VIII. Gruppe eigen. Die stabilste Wertigkeitsstufe nimmt im allgemeinen bei der Zunahme der Ordnungszahl um eins, um eins ab. Dies ist namentlich bei der Gruppe der leichten Platinmetalle: Ru<sup>IV</sup>; Rh<sup>III</sup>; Pd<sup>II</sup>; Ag<sup>I</sup> deutlich zu sehen, wo auch der Übergang der VIII. zur I. Gruppe des periodischen Systems augenfällig wird. Bei der Gruppe der schweren Platinmetalle wird durch die zunehmende Kompliziertheit der Elektronenhülle die Angabe einer stabilen Wertigkeit etwas unsicher, da beim Os und Ir verschiedene Wertigkeitsstufen nebeneinander auftreten können. Immerhin läßt sich auch hier ungefähr die Reihe aufstellen: Os<sup>IV</sup>; Ir<sup>III</sup>; Pt<sup>(II) IV</sup>; Au<sup>(I) III</sup>. Dabei ist ersichtlich, daß Pt und Au eine Sonderstellung einnehmen, da sie eigentlich in den niedrigeren Wertigkeitsstufen Pt<sup>II</sup> und Au<sup>I</sup> auftreten sollten, während sie 4- und 3-wertig vorkommen. Ebenso wie das 4-wertige Pt in der VIII., fällt das ihm folgende 3-wertige Au in der I. Vertikalreihe durch die zu hohe Wertigkeit auf. Betrachtet man nur die beständigen Valenzen der schweren Platinmetalle und Au, so fällt ein regelmäßiger Wechsel zwischen der 3- und 4-wertigen Stufe auf. Die Metalle der VIII. Gruppe sind neben den seltenen Erden die einzigen Elemente im periodischen System, die einen ausgesprochenen chemischen Zusammenhang in der Richtung der Horizontalreihen aufweisen. Die Erklärung für dieses seltsame Verhalten gibt das Bohrsche Atommodell. Denkt man sich die Elemente nach fortlaufenden Ordnungszahlen auseinander entstanden durch Anlagerung von neuen Elektronen an die niederen Elemente, so lagern sich am Anfang des periodischen Systems die frisch hinzutretenden Elektronen immer in die äußerste Sphäre des schon bestehenden Atoms, wodurch diese vollständig verändert wird und damit auch die chemischen Eigenschaften, die sich ja von Element zu Element sprunghaft ändern. Bei den Elementen der VIII. Gruppe und bei den seltenen Erden treten nun die frisch hinzukommenden Elektronen nicht immer in die äußerste Schale ein, sondern können, nachdem bereits Anfänge zu einer neuen Schale bestehen, eine innere Schale, die vorher schon stabil war, ergänzen; so daß die chemischen

Eigenschaften, die im Bau der äußersten Schale begründet sind, nicht merklich verändert werden, bis die innere Schale komplettiert ist. So werden z. B. bei Ru, Rh, Pd noch Elektronen in die 4-quantige Schale eintreten, obwohl schon am Anfang der Horizontalreihe, bei Rb, eine 5-quantige Schale besteht. Ihren stabilen Ausbau erreicht aber die 4-quantige Schale erst bei den Elementen Ru, Rh, Pd und Ag, bei welchem letzterem sie  $3 \times 6$  4-quantige Elektronenbahnen enthält. Diese 4-quantige Elektronenschale erweitert sich dann nochmals bei den seltenen Erden, bei welchen sie auf  $4 \times 8$  4-quantige Elektronenbahnen anwächst, während auch hier bereits die 5-quantige Schale besteht. Entsprechend findet vor Au bei Os, Ir, Pt ein vollständiger Ausbau der 5-quantigen Schale auf  $3 \times 6$  5-quantige Elektronen statt, die mit Gold ihre stabile Form erreicht. Durch diese unfertigen Elektronenschalen erklären sich nicht nur die chemische Ähnlichkeit der Platinmetalle, sondern auch die zweite Haupteigenschaft, die starken Nebenvalenzkräfte und die große Komplextendenz.

Im folgenden sind einige Verbindungen der Platinmetalle beschrieben, die für ihre analytische Behandlung von Bedeutung sind. Von den vielen nach präparativen Methoden hergestellten Verbindungen kommen die meisten für analytische Zwecke nicht in Frage, da ihre Herstellung nur in konzentrierten Lösungen gelingt.

## 2. Die Oxyde und Hydroxyde der Platinmetalle.

### Die flüchtigen Oxyde

Osmium- und Rutheniumtetroxyd entstehen verhältnismäßig leicht aus den Metallen und Sauerstoff (Ruthenium bei ca.  $500^{\circ}$ , während Osmium sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam oxydiert), sowie aus den wäßrigen Lösungen der Metallchloride mit Oxydationsmitteln, z. B.  $\text{KMnO}_4$ . Gleichzeitig ist aber diese hohe Oxydationsstufe ziemlich unbeständig, die Tetroxyde zerfallen leicht (z. B. mit  $\text{HCl}$ , organischer Substanz)

in die stabilste 4-wertige Stufe, die auch beim Platin als stabilste Wertigkeitsstufe auftritt. Nach L. Wöhler<sup>1</sup> läßt sich auch Iridium im Sauerstoffstrom verflüchtigen, es ist aber fraglich, ob es sich dabei um ein flüchtiges Iridiumtetroxyd handelt; wahrscheinlich beruht die beobachtete Gewichtsverminderung auf einer Sublimation des Dioxys.

Die bei gewöhnlicher Temperatur unbeständigen Oxyde sind entweder peroxydartig, in denen das Metall in einer höheren als in der beständigen Wertigkeit vorkommt, wie z. B. Platin- und Iridium-Trioxyd, oder Oxyde, die das Metall in einer extrem niedrigen Wertigkeit enthalten, z. B. Ruthenium- und Iridiummonoxyd.

Nur als Hydrat oder Salz beständige Oxyde.

Eine Anzahl von Platinmetalloxyden sind nur als Hydrate bekannt. Versucht man sie aber zu entwässern oder von den letzten Spuren Alkali zu befreien, so zerfallen sie in die beständigen Oxyde. Es handelt sich bei dieser Klasse um Valenzstufen mittlerer Beständigkeit. Diese Valenzstufen zeigen auch als Chloride in Lösungen eine mittlere Beständigkeit. Hierher gehören z. B. Rutheniumsesquioxyd; die höchste Wertigkeit des Palladiums, das  $\text{PdO}_2$ , die Osmiate und Rutheniate, das Iridiumsesquioxyd (obschon  $\text{Ir}^{\text{III}}$  in Lösung beständig ist) und die niederen Oxydationsstufen des Platins  $\text{PtO}$  und  $\text{Pt}_2\text{O}_3$ ; letzteres ist in wäßriger Lösung nicht beständig. Das Platindioxyd bildet einen Übergang zur nächsten Gruppe, da es sein letztes Wasser erst beim Zersetzungspunkt abgibt.

Beständige Oxyde.

Als beständige Oxyde sollen diejenigen Oxyde, die rein herzustellen sind, bezeichnet werden. Sie sind weniger zahlreich, als die nur im hydratischen Zustand beständigen. Es sind bei

---

<sup>1</sup> L. Wöhler, Zeitschr. f. Elektro-Chem. 14, 107 (1908).

Typen der Platinmetall-Oxyde.

	Zersetzlich bei Zimmertem- peratur, peroxyd- artig oder nieder- stes Oxyd	Flüchtig, leicht reduzierbar, entstehen in wäß- riger Lösung mit Oxydationsmitteln	Beim Entwässern zerfallend, nur als Hydrat oder Alkalisalz beständig	Verschiedene Valenzstufen nebeneinander, ähnliche Existenz- bereiche, feste Lösungen	Beständiges Oxyd, dieselbe bestän- dige Valenzstufe wie in Lösung	Kolloid farbig
Ru	RuO Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuO <sub>4</sub>	Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub> K <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	600°	→ RuO <sub>2</sub> 1000°	RuO <sub>2</sub>
Rh				RhO } Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } RhO <sub>2</sub> } 1150° bis 1100°	→ Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000°	
Pd	Pd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		PdO <sub>2</sub>		PdO 800°	
Os		Luft OsO <sub>4</sub> Alkali Säuren	OsO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> OsO <sub>4</sub>		OsO <sub>2</sub>	OsO <sub>3</sub>
Jr	JrO Jr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(JrO <sub>4</sub> ?)	Jr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JrO <sub>3</sub> )	Jr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } JrO } 1000°	→ JrO <sub>2</sub> 1000° bis 600°	JrO <sub>3</sub>
Pt	PtO <sub>3</sub>		PtO Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PtO <sub>3</sub>		→ PtO <sub>3</sub> 400° (PtO) 500°	

den schweren Platinmetallen Os, Ir, Pt und beim Ruthenium die Dioxyde, beim Rhodium das Sesquioxyd, beim Palladium das PdO. Häufig treten bei den Platinmetallen feste Lösungen verschiedener Oxyde auf, die recht beständig sind.

#### Verschiedene Valenzen nebeneinander.

Am auffallendsten ist dies beim Rhodium, dessen Oxyde  $\text{RhO}$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}$  nach L. Wöhler<sup>1</sup> einzeln präparativ darstellbar sind, aber Existenzbereiche haben, die alle sehr nahe beieinander liegen (alle drei zwischen  $1100^\circ$  und  $1150^\circ$ ), so daß sie meist als Gemische erhalten werden. In Lösung ist jedoch nur das 3-wertige Rhodium bekannt. Die intensiven Farben der Lösungen der Hydroxyde, die bei andern Metallen, z. B. beim Iridium und Ruthenium, auf das gleichzeitige Vorkommen verschiedener Valenzstufen hinweisen, fehlen merkwürdigerweise beim Rhodium vollständig.  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  und  $\text{IrO}$  bilden nach L. Wöhler feste Lösungen.

#### Kolloide Oxyde.

Die Tendenz kolloide Lösungen zu bilden, ist bei den Oxyden und Hydroxyden von Osmium, Iridium und Ruthenium sehr stark bemerkbar. Iridiumdioxyd bildet ein blaues sehr beständiges Kolloid.

#### Die Hydroxyde der Platinmetalle.

Typisch für die Hydroxyde der Platinmetalle sind die

Alterungserscheinungen: Die Hydroxyde der Platinmetalle sind im wasserhaltigen Zustand meist hell gefärbt bis weiß, flockig, schwer filtrierbar und leicht löslich in Säuren. Oft fallen sie nicht quantitativ aus, sondern bleiben längere Zeit als Kolloid in Lösung, (z. B. Iridium). Meist geht die Bildung des Hydrates nicht sofort vonstatten, sondern erfordert eine längere Einwirkung von Alkali, evtl. in der Hitze; denn die Metalle liegen meist als

<sup>1</sup> L. Wöhler und Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **149**, 125 (1925).

Chloridkomplexe vor, deren Chlorion sehr fest haftet und sich nur schwer durch Hydroxyl ersetzen läßt. Am augenfälligsten ist dies beim Platin, dessen Hydroxyd sich nur durch langes Kochen mit konzentriertem Alkali bildet. Läßt man die wäßrigen Hydroxyde längere Zeit stehen, oder kocht sie, so verlieren sie Hydratwasser und werden dunkel bis schwarz, grobflockiger und schwerer löslich in Säuren. Beim Trocknen verlieren sie noch mehr Wasser (das letzte Wasser haftet meist sehr hartnäckig) und gehen in die Oxyde über. Wegen des verschiedenen Wassergehalts, der Kolloidbeschaffenheit und der Alterungserscheinungen lassen sich über die Ausfällbarkeit (Konzentration des Alkalis; Temperatur) der Hydroxyde, ihre Farbe und Löslichkeit keine absolut sicheren Angaben machen, wie dies bei den andern Metallen möglich ist.

### Platinhydroxyd.

Versetzt man eine m/100-Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure oder Platinchlorid  $\text{PtCl}_4$  mit Alkalihydroxyd, so tritt in der Kälte eine leichte Aufhellung ein; erst nach viertelstündigem Kochen mit konzentriertem Alkali (30% iger Natronlauge) entfärbt sich die Lösung. Häufig beobachtet man, namentlich bei konzentrierten Platinlösungen, eine grünliche Opaleszenz, die offenbar von bereits gealtertem Hydroxyd herrührt. Die Kalisalze der Platinsäure  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  sind, im Gegensatz zu den Kalisalzen der Platinchlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , löslich; die Schwerlöslichkeit ist also eine typische Eigenschaft des Chloridkomplexes ( $\text{PtCl}_6$ )", wie auch der Vergleich mit den löslichen Kaliumsalzen der Thio-sulfat-, Nitrit- und Cyankomplexen zeigt.

Um das Hydroxyd zu erhalten, gießt man nach Wöhler und Martin<sup>1</sup> die stark alkalische Lösung unter Kühlung in verdünnte (n/1) Essigsäure, worauf sofort das Hydroxyd  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 = \text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  als weißer flockiger Niederschlag ausfällt. Das frisch gefällte Hydroxyd ist löslich in 2 n Kalilauge und in 2 n Mineralsäure, es zeigt starke Alterungserscheinungen und geht unter Wasserverlust, nach Wöhler, in das gelbe  $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{O}}(\text{OH})_4$  und weiter

<sup>1</sup> Martin, Dissertation Karlsruhe.

in das braune  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{O}_2$  über. Nach 3- bis 4 tägigem Stehen oder nach 2- bis 3stündigem Kochen ist es in kochender 2 n Salzsäure gerade noch löslich. Das frisch gefällte Hydroxyd ist in n/1-Essigsäure sehr wenig löslich, die Lösung gibt mit Kaliumjodid eine Gelbrotfärbung.

Die intensive Behandlung des  $(\text{PtCl}_4)''$ -Komplexes mit Alkali ist notwendig, um alles Halogen durch Hydroxyl zu ersetzen. Kocht man zu wenig lange, so fällt beim nachherigen Ansäuern nicht alles Platin als Hydroxyd aus, sondern bleibt in Form von chlorierten Platinsäuren, d. h. Platinchloridkomplexen, bei denen nur einzelne Chloratome durch Hydroxyl ersetzt sind wie z. B.  $\text{PtCl}_2(\text{OH})_4\text{H}_2$  oder  $\text{PtCl}(\text{OH})_5\text{H}_2$  in Lösung. Von diesen chlorierten Platinsäuren sind einige durch ihre Salze bekannt<sup>1</sup> und von A. Miolatti beschrieben.

Zufolge der großen Affinität zum Halogen löst sich das Platinhydroxyd auf, sobald ein merklicher Überschuß an Chlorion vorhanden ist. Eine wäßrige Suspension von Platinhydroxyd wird durch Zugabe von etwas festem Kochsalz sofort gelöst. Verwendet man zum Ausfällen des Platinhydroxyds Kalilauge, so fällt zuerst das schwerlösliche  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  aus, das sich aber beim Weiterbehandeln mit Kalilauge rasch zum Kaliumplatinat:  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  löst.

Mit Natriumkarbonat läßt sich das Platinhydroxyd nicht ausfällen, es tritt nur eine Aufhellung der Lösung ein, die einen teilweisen Ersatz der Chlor-Ionen im Platinchloridkomplex durch Hydroxyl anzeigt. Auch Ammoniumhydroxyd vermag nicht alle Hydroxylgruppen zu ersetzen, es bilden sich (nach Miolatti<sup>1</sup>) nur chlorierte Platinsäuren. In Gegenwart von viel Ammonchlorid bei einem Überschuß von Ammoniak fällt das schwerlösliche gelbe Ammoniumplatinchlorid  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  aus (Löslichkeit: 0,67 g in 100ccm).

Platohydroxyd  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ . Das Hydroxyd der 2-wertigen Stufe zeigt stärker basische Eigenschaften; es läßt sich durch Essigsäure nicht ausfällen; dagegen altert es rasch, so daß beim Behandeln mit konzentriertem Alkali nach zirka einer halben Stunde das gelb bis braune Hydroxyd ausfällt.

<sup>1</sup> A. Miolatti, Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 250 (1903).

## Palladiumhydroxyd.



Versetzt man eine m/100-Lösung von Palladiumchlorür,  $\text{PdCl}_2$ , oder Natriumpalladiumchlorür,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , tropfenweise mit 2 n Natronlauge unter fortwährendem Aufkochen, so fällt schleimiges rotbraunes Palladiumhydroxyd aus,  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , das, da es durch das Kochen bereits gealtert hat, unlöslich ist im überschüssigen Alkali. Versetzt man aber die Palladiumlösung sofort mit einem großen Überschuß von Alkali, so wird die Lösung hellgelb, es gelingt aber nicht, oder nur nach sehr langem Kochen, das Palladohydroxyd auszufällen. Das wie oben angegeben ausgefallte Hydroxyd ist unlöslich in 2 n Essigsäure, löslich in heißer 2 n Salzsäure. Natriumchlorid vermag eine wässrige Suspension von Palladohydroxyd nicht zu lösen; Unterschied von Platin. Dagegen löst sich das Palladohydroxyd teilweise auf bei Zugabe von etwas festem Natriumcyanid unter Bildung eines  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  oder  $\text{Pd}(\text{CN})_4$  Komplexes, und ziemlich vollständig bei Zugabe von festem Natriumnitrit, unter Bildung der entsprechenden Nitritkomplexe. Nach den im quantitativen Teil (Seite 59) beschriebenen Versuchen haben die Cyanidkomplexe in diesen Verdünnungen keine konstante stöchiometrische Zusammensetzung.

In Ammoniumhydroxyd löst sich das Palladohydroxyd als  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  auf.

Mit Natriumcarbonat fällt das Hydroxyd beim Kochen immer aus, da dann ein Alkaliüberschuß vermieden wird; es ist das sicherste Reagens um das Hydroxyd auszufällen.

Auch mit Bariumcarbonat fällt nach Wichers<sup>1</sup> das Palladohydroxyd quantitativ aus. Die Angaben in der Literatur, nach denen das Hydroxyd im überschüssigen Alkali löslich sein soll, treffen nur dann zu, wenn es sich um ein nicht gealtertes Hydroxyd handelt.

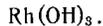
Ammoniumhydroxyd fällt das Hydroxyd nicht aus, sondern eine fleischrote Fällung von  $\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ .

<sup>1</sup> Ed. Wichers, Journ. Am. Soc. 1818, 1924, II.  
Zürcher.

### Iridiumhydroxyd.

Iridiumhydroxyd,  $\text{Ir}(\text{OH})_3$  oder  $\text{Ir}(\text{OH})_4$  zeigt die Erscheinungen des Alterns und der Hydratation auch noch ziemlich stark, wenn auch nicht mehr so stark wie die bisherigen Metalle. Dagegen ist die Tendenz als ziemlich beständiges Kolloid teilweise in Lösung zu bleiben beim Iridiumhydroxyd, bzw. -Oxyd, weitaus am größten. Versetzt man eine Lösung von Iridium-(4)-chlorid oder von Natriumiridiumchlorid,  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ , mit einem Überschuß von 2 n Alkalihydroxyd, so tritt in der Kälte, namentlich beim Na-Salz, eine Aufhellung der Lösung ein, durch Bildung von Iridat. Nach Wöhler soll vorübergehende Reduktion zu  $\text{Ir}^{\text{III}}$  eintreten; entsprechend wie beim Platin und Palladium. Beim Kochen fällt ziemlich rasch blauschwarzes Iridiumdioxydhydrat aus. Die überstehende Lösung ist immer durch kolloides Hydrat (Hydratgemisch von verschiedenen Oxydationstufen) blau gefärbt. Das Iridiumhydroxyd ist löslich in heißer 2 n Salzsäure. Natriumcarbonat verhält sich wie NaOH, das ausgefällte Hydroxyd wird beim Stehen noch etwas dunkler; Alterung. Ammoniak bei Abwesenheit von Ammonchlorid verhält sich ebenso. In Gegenwart von Ammonchlorid fällt, nur aus  $\text{Ir}^{\text{(IV)}}$ -Lösungen, das schwerlösliche  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  aus. Das blaue kolloide Dioxyd wird durch Alkali stabilisiert, dagegen durch Kohlendioxyd ausgeflockt.

### Rhodiumhydroxyd.



Das Verhalten des Rhodiums gegen Alkali erinnert am meisten an dasjenige des Palladiums. Auch hier hängt der Wassergehalt und damit die Löslichkeit des Hydroxyds stark von der Konzentration des ausfällenden Alkalis ab. 2 n Alkalihydroxyd tropfenweise zu einer n/100-Lösung von Rhodiumchlorid,  $\text{RhCl}_3$ , zugegeben fällt sofort in der Kälte ein hellgelbes Hydroxyd, das sich auf weitem Zusatz von Lauge wieder löst, beim Kochen der Lösung aber endgültig ausfällt. Das so ausgefällte Hydroxyd

---

<sup>1</sup> L. Wöhler, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 57, 322 (1908).

$\text{Rh}(\text{OH})_3$  ist in 2 n Essigsäure nur noch teilweise löslich, rasch löslich in 2 n HCl. Beim Kochen mit Alkohol wird der Niederschlag plötzlich schwarz, was die Folge einer weiteren Entwässerung, oder wahrscheinlicher einer Reduktion durch den Alkohol sein kann. Natriumcarbonat fällt nur beim Kochen gelbes Hydroxyd, das unlöslich ist im Überschuß, unlöslich in Essigsäure (2 n), löslich in heißer 2 n Salzsäure (wie Pd). Ammoniumhydroxyd erzeugt nach einiger Zeit eine Fällung von Chlorpurpureorhodiumchlorid:  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ; kein Hydroxyd.

### Osmium.

Auch bei Osmium ist dasselbe zu beachten, wie bei Pd und Ir, der Wassergehalt und damit die Löslichkeit des Hydroxyds ist sehr verschieden; es kann vorkommen, daß sich mit wenig konzentriertem Alkali ein Hydroxyd bildet, das sich im Überschuß wieder löst, während mit verdünnterem Alkali ein in Alkali unlösliches Hydroxyd entsteht. Verwendet man eine ca. n/100-Lösung von Osmiumchlorid, wie sie erhalten wird durch Reduktion von Osmiumtetroxyd mit konzentrierter HCl zu  $\text{OsCl}_4$ , und versetzt diese mit 2 n NaOH, so fällt in der Hitze schwarzes Hydroxyd aus, das sich in viel konzentrierter 25 % Lauge mit hellroter Farbe löst und aus dieser hellroten Lösung meist nicht mehr zu fällen ist. Meistens fällt aber ein Hydroxyd aus, das sich in der überschüssigen Lauge nicht mehr löst; es ist löslich in 2 n HCl beim Erwärmen. Sehr oft ist die über dem Hydroxyd stehende Lösung grün gefärbt, durch kolloid gelöstes Oxydhydrat.

Natriumcarbonat und Ammoniumhydroxyd fallen ebenso Dioxydhydrat, nur besteht in diesen schwach alkalischen Lösungen weniger Tendenz lösliche Osmeate zu bilden.

### Ruthenium.

Beim Ruthenium, als dem ersten der Platinmetalle im periodischen System, zeigen die Reaktionen mit Hydroxyl-Ion nicht die geringsten Anomalien; es erinnert in dieser Beziehung am meisten

an Rhodium. Versetzt man eine ca.  $n/100$ -Lösung von Rutheniumchlorid,  $\text{RuCl}_4$ , wie sie erhalten wird durch Reduktion von Rutheniumtetroxyd mit konzentrierter Salzsäure, tropfenweise mit  $2n$  Natriumhydroxyd, so fällt sofort in der Kälte das schwarze Hydroxyd  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  gemischt mit  $\text{Ru}(\text{OH})_4$  aus, das unlöslich ist im Alkaliüberschuß, unlöslich in Natriumcyanid und Natriumnitrit, sich aber in heißer  $2n$   $\text{HCl}$  rasch löst. Wird beim Ausfällen sofort ein großer Überschuß von Alkali zugegeben, so hellt sich die Lösung etwas auf, es fällt dann erst beim Erhitzen das Hydroxyd aus.

Mit Natriumcarbonat fällt das Hydroxyd beim Erwärmen sicher aus, ebenso mit Ammoniumhydroxyd.

\* \* \*

Nach Ed. Wichers<sup>1</sup> lassen sich verschiedene Platinmetallhydroxyde am besten mit Bariumcarbonat ausfällen, weil dadurch eine zu große Alkalinität der Lösung und damit die Bildung von Platinaten vermieden wird. Nach Wichers läßt sich auf diesem Wege eine Trennung von Platin und Rhodium in neutraler Lösung durchführen.

### 3. Die Sulfide der Platinmetalle.

Die Eigenschaften, die schon bei den Hydroxyden aufgefallen sind, nämlich die Schwierigkeit des Ausfällens und die unerwartete Schwerlöslichkeit des flockig ausgefällten Körpers, finden sich bei den Sulfiden in etwas abgeschwächtem Maße wieder. Auch die kolloiden Eigenschaften der Sulfide sind denen der Hydroxyde ähnlich. Beim Behandeln von Platinchlorid mit Alkalisulfiden entstehen die den Platinaten entsprechenden löslichen Sulfosalze. Die Sulfoplatinate sind aber sehr empfindlich und zersetzen sich meist schon beim Kochen unter Abscheidung von Platinsulfid.

<sup>1</sup> Ed. Wichers, Journ. Am. Soc. 1818, 1924, II.

### Platinsulfid.



Leitet man in eine schwach saure ( $p_{\text{H}} = \text{ca. } 2 \text{ bis } 3$ ) m/100-Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich die Lösung sofort etwas dunkler, es dauert aber sehr lange bis das Platinsulfid ganz ausgefallen ist. Viel rascher und besser filtrierbar fällt das Sulfid aus, wenn man den Schwefelwasserstoff in die kochende Lösung einleitet. Bei einer molaren Konzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  tritt noch innerhalb weniger Minuten eine deutlich sichtbare Braunfärbung auf. Beim Einleiten in der Kälte findet wahrscheinlich nebenbei eine Reduktion des Plati-Ions zu Plato-Ion statt, die von Schwefelabscheidung begleitet ist.

Versetzt man eine neutrale Platinchloridlösung mit Natriumsulfid oder Ammonsulfid, so tritt eine Dunkelfärbung ein, wohl infolge Bildung von Sulfoplatinat,  $\text{Na}_2\text{PtS}_3$ ; es fällt dann beim Ansäuern, aber auch schon beim Kochen mit Ammonchlorid Platinsulfid aus. Das ausgefällte Platinsulfid ist nicht löslich in Alkalipolysulfid, gelbem Ammonsulfid, 2 n NaOH, 20 % iger Salzsäure, Zitronensäure, Natriumnitrit; dagegen löslich beim Kochen mit konzentrierter Natriumcyanidlösung, unter Bildung des farblosen Cyanidkomplexes.

Verwendet man an Stelle des Natriumsulfids eine Lösung von Natriumpolysulfid zur Herstellung des Sulfoplatinates, so ist dieses viel intensiver gefärbt und läßt sich durch Kochen viel schwerer zersetzen.

Für die Existenz von Sulfoplatinaten spricht folgender Versuch: Gibt man zu einer neutralen Lösung von Platinchlorid etwas weniger als die stöchiometrische Menge  $\text{Na}_2\text{S}$  zu, so tritt Braunfärbung ein infolge Bildung von Sulfoplatinat. Fügt man nun zu dieser Lösung etwas Zinksulfat, so fällt zuerst kein Zinksulfid aus. Erst nach einiger Zeit oder beim Kochen fallen gleichzeitig Platin und Zinksulfid aus. Das zur Bildung des Zinksulfids nötige Sulfid-Ion wird also erst durch die Zersetzung des Sulfoplatinats geliefert.



Über eine quantitative Bestimmungsmethode des Platins als Sulfid mit  $\text{Na}_3\text{PO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$  siehe R. Doht<sup>1</sup>.

### **Palladiumsulfid.**

Kocht man eine neutrale Lösung von Palladochlorid mit  $\text{Na}_2\text{S}$  oder Ammonsulfid, so fällt dunkelbraunes bis schwarzes schleimiges Palladosulfid,  $\text{PdS}$ , aus. In schwach saurer Lösung ( $p_{\text{H}} = \text{ca. } 3$ ),  $m/100$ , fällt mit  $\text{H}_2\text{S}$  sofort schwarzes flockiges Sulfid aus. Es ist unlöslich in 3n Salzsäure und in Natriumpolysulfid. Von Komplexbildnern wird es nur von konzentrierter  $\text{NaCN}$ -Lösung in das weiße Palladocyanid  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  umgewandelt.

### **Iridiumsulfid.**

Verwendet man eine  $m/100$ -Lösung von Iridium-(4)-Chlorid (Heraeus) oder eine Lösung von Natriumiridiumchlorid,  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ , in die man  $\text{H}_2\text{S}$  einleitet, so findet zuerst Reduktion zur dreiwertigen Stufe statt. Es geht aber auch in der Hitze sehr langsam, bis das Iridiumsulfid ausfällt. Rascher fällt das  $\text{Ir}_2\text{S}_3$  aus, wenn man die Lösung mit einigen Kristallen Natriumsulfid versetzt; die Lösung wird zuerst blaugrün (Reduktion), dann fällt voluminöses rotbraunes Sulfid aus, das beim Ansäuern grobflockig und quantitativ wird. Das ausgefällte Sulfid ist unlöslich in Natriumpolysulfid und Ammonsulfid. Mit Ammonsulfid ließ sich kein Niederschlag erzeugen. Behandelt man das braune Hydroxyd mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , so kann nur eine geringe Umwandlung in das dunklere Sulfid beobachtet werden.

### **Rhodiumsulfid.**

Die Sulfidreaktionen verlaufen, wie auch die Reaktionen mit Alkali, beim Rhodium normaler als bei den vorhergehenden Platinmetallen. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine neutrale  $m/100$ -Lösung von Rhodiumchlorid oder Natriumrhodiumchlorid  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  ein, so fällt langsam in der Kälte, rasch in der Hitze Rhodiumsulfid,  $\text{Rh}_2\text{S}_3$  aus, braun, unlöslich in Alkali- und

<sup>1</sup> R. Doht, Zeitschr. f. analyt. Chem. **64**, 37.

Ammonpolysulfid, etwas löslich in konzentrierter HCl. Das Rhodiumsulfid läßt sich auch darstellen durch Kochen der wässrigen Suspension des Hydroxyd mit  $\text{Na}_2\text{S}$ .

### **Osmiumsulfid.**

Es wird eine Lösung des Tetrachlorids verwendet, hergestellt durch Reduktion des Tetroxyds mit konzentrierter Salzsäure. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze fällt nach vorübergehender Blaufärbung durch niedrigere Oxydationsstufen Osmiumsulfid,  $\text{OsS}_2$ , aus; schwarz, unlöslich in 2 n HCl, Alkali- und Ammonpolysulfid, NaCN und  $\text{NaNO}_2$ .

### **Rutheniumsulfid.**

Aus einer Lösung von  $\text{RuCl}_3$  (hergestellt aus dem Tetroxyd und konzentrierter HCl) fällt Schwefelwasserstoff in der Hitze schwarzes Rutheniumsulfid, unlöslich in konzentrierter HCl, Polysulfiden,  $\text{NaNO}_2$  und NaCN. Ebenso Ammonsulfid und Natriumsulfid.

Die Geschwindigkeit des Ausfällens hängt bei allen Platinmetallsulfiden in sehr starkem Maße von der Azidität der Lösung ab. In den vorliegenden Versuchen wurde meist bei einem  $p_{\text{H}}$  von ungefähr 2 bis 3 gearbeitet.

## **4. Reduktionen.**

### **Platin.**

Reduktion zu Metall in saurer Lösung:

Mit Zinnchlorür findet Reduktion statt über einen braunen Purpur, ähnlich dem Cassiusschen Purpur beim Gold, der in Äther löslich ist, sich aber bei weiterem Kochen rasch ausflockt. In molarer Konzentration von  $10^{-3}$  tritt sofort in der Kälte eine starke Braunfärbung auf; die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion liegt bei  $10^{-4}$ , wo gerade noch eine gut sichtbare Gelbfärbung eintritt. Die Reaktion ist nicht so empfindlich wie die Jodidreaktion, aber empfindlicher als die Reaktion mit Titanosalz und

mit Schwefelwasserstoff. Mit Titan-(3)-chlorid wird ebenfalls das Metall ausgefällt, die Reaktion verläuft meistens nur in der Hitze, je nach der Azidität mehr oder weniger rasch. Gegenwart von starken Komplexbildnern, Azetat oder Zitat, begünstigen die Reaktion (siehe die quantitativen Versuche mit Titanosalz). Das ausgefällte, zuerst kolloide Metall bildet eine intensive braune Lösung. Die Reaktion ist aber nur bis zu einer molekularen Konzentration von  $2 \cdot 10^{-4}$  deutlich zu erkennen, ist also nicht so empfindlich wie die Zinnchlorürreaktion. In saurer und alkalischer Lösung bewirkt Ameisensäure bzw. Formiat Reduktion zu Metall, das nach einigem Kochen gut filtrierbar ausfällt.

Reduktion zur 2-wertigen Stufe wird erreicht durch Natriumhypophosphit. Die hellgelbe Farbe der  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ -Stufe schlägt beim Kochen in das durchsichtige Braun der  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Stufe um.

### **Palladium.**

Die beständige Form ist hier die 2-wertige, die aus der wenig beständigen 4-wertigen durch Kochen entsteht. Mit Zinnchlorür in der Hitze in saurer Lösung bildet sich ein unbeständiger brauner Purpur, worauf dann rasch feinpulveriges Metall ausfällt. Titanchlorür reduziert in der Hitze zu Metall, ebenso Ameisensäure oder Formiat, ebenso Kohlenoxyd.

### **Iridium.**

Die 3- und 4-wertige Stufe zeigen etwa dieselbe Beständigkeit und kommen meistens nebeneinander vor. Charakteristisch für das Iridium ist die schwere Reduzierbarkeit zu Metall. Am besten gelingt die Reduktion mit Formiat. Titanchlorür, Zinnchlorür und Hypophosphit in n/100 sauren Lösungen vermögen nur das braunrote 4-wertige über verschiedene blaue bis grüne Zwischenstufen zum fast farblosen 2-wertigen zu reduzieren (evtl. liegen noch tiefere Wertigkeitsstufen vor in der farblosen Lösung). Eine Reduktion zu Metall tritt aber nicht ein. Mit Hydroxylaminchlorhydrat wird durch kurzes Aufkochen  $\text{Ir}^{\text{IV}}$  zu  $\text{Ir}^{\text{III}}$  reduziert.

### Rhodium

liegt in der stabilen 3-wertigen Stufe als  $\text{RhCl}_3$ , oder als Natriumrhodiumchlorid vor  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$ . Durch Titanochlorid wird es zu Metall reduziert, das sich unter Umständen in  $\text{H}_2\text{O}_2$  wieder löst. Zinnchlorür fällt einen stabilen braunen Purpur, der sich sehr schwer ausflocken läßt. Natriumphosphit und Natriumsulfit fällen rotbraune Niederschläge.

### Osmium.

Die höchste beständige Stufe des Osmiums, das Osmiumtetroxyd, wird durch Salzsäure, deren Dichte größer ist als 1,16, zu dem  $\text{Os}^{\text{IV}}$  reduziert, nach Krauss und Wilkens<sup>1</sup>. Dagegen geht die Reduktion zu Metall von allen Platinmetallen beim Osmium am schwierigsten, wie schon Paal und Amberger<sup>2</sup> beobachteten. Dies stimmt mit der Eigenschaft des Osmiums überein, sich äußerst leicht zum Tetroxyd zu oxydieren; schon das kompakte Metall oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur zum Tetroxyd. Bei der Reduktion fällt nun das Osmium als äußerst fein verteiltes Metallkolloid aus, das wahrscheinlich durch den Luftsauerstoff fortwährend wieder teilweise oxydiert wird. Zinnchlorür erzeugt nur einen braunen Purpur, aus dem sich aber kein Metall gewinnen läßt. Titanchlorür erzeugt eine weißliche Fällung, die aber zum größten Teil aus Titansäure besteht. Selbst bei der Reduktion mit metallischem Zink gelingt es nicht immer, alles Osmium als Metallpulver zu erhalten, ein Teil bleibt meistens kolloid gelöst. (Näheres siehe im quantitativen Teil.)

### Ruthenium

verhält sich ähnlich wie Osmium. Das 8-wertige Ru des Tetroxyds wird durch konzentrierte  $\text{HCl}$  zum 4-wertigen, evtl. weiter zum 3-wertigen reduziert (Krauß<sup>3</sup>). Aus den 4- und 3-wertigen Lösungen wird das Metall durch Kochen mit metallischem Zink

<sup>1</sup> F. Krauß und D. Wilkens, Zeitschr. f. anorg. Chem. **137**, 349 und 364 (1924).

<sup>2</sup> Paal und Amberger, Ber. **40**, 1378 (1907).

<sup>3</sup> Fr. Krauß, Zeitschr. f. anorg. Chem. **136**, 62 (1924).

und Salzsäure rasch ausgefällt. (Die Reaktion geht besser als beim Osmium.) Mit Titanchlorid wird eine blaue Lösung erhalten, die wahrscheinlich das Metall in der 1- oder 2-wertigen Stufe enthält; Remy und Wagner<sup>1</sup>, sowie Gall und Lehmann<sup>2</sup>. Mit Zinnchlorür wird ein brauner Purpur erhalten, aber kein Metall.

## 5. Fällende Kationen.

Als fällende Kationen kommen Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium in Frage. Sie bilden mit den Chloridkomplexen namentlich der 4-wertigen Metalle schwerlösliche Salze. Nachteilig dabei ist, daß die Niederschläge oft noch beträchtlich löslich sind und zum Teil zur Bildung übersättigter Lösungen neigen, wodurch quantitative Trennungen erschwert werden.

### Kaliumchlorid

fällt bei Platin das schwerlösliche gelbe  $K_2PtCl_6$ , Zusatz von Alkohol begünstigt die Ausfällung, da das Salz in Alkohol schwerer löslich ist.

Palladium: Das 2-wertige Palladium reagiert nicht mit K-Ion, oxydiert man aber durch Einleiten von Chlor zu  $Pd^{IV}$ , so fällt in neutraler Lösung rasch das rote  $K_2PdCl_6$  aus, ebenso das entsprechende Bromsalz.

Iridium in 4-wertiger Form fällt als schwarzbraunes  $K_3IrCl_6$  aus.

Rhodium, Osmium und Ruthenium geben in verdünnten Lösungen keine Niederschläge mit KCl.

### Ammonchlorid

gibt die entsprechenden Salze:  $(NH_4)_2PtCl_6$ ,  $(NH_4)_2PdCl_6$ , bei Rhodium entsteht außerdem noch das schwer lösliche Chlorpurpureorhodiumchlorid:  $(NH_4)_5RhCl_8$ .

<sup>1</sup> H. Remy und Wagner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **168**, 1 (1927).

<sup>2</sup> H. Gall und G. Lehmann, Ber. **60**, 2491 (1927).

### Cäsium und Rubidium

geben die entsprechenden, tiefer gefärbten Komplexe:  $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{CsIrCl}_6$ , die infolge ihrer geringeren Löslichkeit rascher ausfallen. Die entsprechenden Verbindungen des  $\text{Ir}^{\text{III}}$  sind löslich.

Verwendet man die Alkalibromide an Stelle der Chloride, so erfolgt der Ersatz des komplex gebundenen Chlors durch Brom viel schwerer, als der Austausch des Alkalimetalls. Versetzt man z. B.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  mit  $\text{KBr}$ , so bildet sich zuerst  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , und nur nach längerem Kochen des abfiltrierten Niederschlags mit konzentrierter  $\text{KBr}$ -Lösung erfolgt die Bildung des roten  $\text{K}_2\text{PtBr}_6$ .

Um eine Übersicht über die Empfindlichkeit dieser Reaktionen zu geben, seien die Löslichkeiten einiger Platinkomplexe bei Zimmertemperatur angegeben:

	Gramm in 100 ccm	Molekulare Konzentration der gesamten Lösung
$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . . . . .	0,852	$1,7 \cdot 10^{-2}$ <sup>1</sup>
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . . . . .	0,67	$1,5 \cdot 10^{-2}$ <sup>2</sup>
$\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$ . . . . .	0,028	$4,9 \cdot 10^{-4}$ <sup>3</sup>
$\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$ . . . . .	0,0086	$1,3 \cdot 10^{-4}$ <sup>3</sup>

Durch Alkoholzusatz werden die Niederschläge unlöslicher, so sinkt z. B. die Löslichkeit des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in 10 %igem Alkohol auf die Hälfte, in 50 %igem Alkohol auf ein Zwanzigstel.

## 6. Reaktionen mit Anionen.

Der Austausch des Chlors in den Platinchloridkomplexen durch andere Anionen erfolgt nur schwer. In Frage kommen die Anionen  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{NO}_2'$ . Die organischen Anionen sowie Sulfid und Thiosulfat sind weniger günstig, da der Reaktions-

<sup>1</sup> E. H. Archibald, Journ. Am. Chem. Soc. **30**, 747 (1908).

<sup>2</sup> W. Crookes, Chemikal News **9**, 37 (1864).

<sup>3</sup> E. H. Archibald, Journ. Am. Chem. Soc. **47**, 1314 (1925).

verlauf durch die reduzierende Wirkung gestört wird; ebenso treten bei CNS' störende Zersetzungsprodukte auf.

#### a) Reaktionen mit Bromid.

Der Austausch des Chlors gegen Brom erfolgt schwer, und die Löslichkeiten der entstehenden Bromide stehen denen der Chloride so nahe, daß eine gesonderte Betrachtung sich nicht lohnt. Die Bromide sind tiefer gefärbt als die Chloride;  $K_2PtBr_6$  z. B. ist rot.

#### b) Reaktionen mit Jodid

zeichnen sich aus durch einen raschen Verlauf und eine starke Änderung der Eigenschaften beim Ersatz des Chlors durch Jod. An dem Verhalten der Jodide zeigt sich die größere Komplexbildungsenergie der leichten gegenüber derjenigen der schweren Platinmetalle. Die leichten Platinmetalle geben die einfachen schwarzen Jodide, die schwer oder unlöslich sind in KJ, während die schweren Platinmetalle, wenigstens Os und Pt, die komplexen Jodide geben, die sich leicht in KJ mit intensiven Farben lösen.

Platin. Eine schwach saure Platinchloridlösung mit Kaliumjodid versetzt, erzeugt sofort eine tief braunrote Färbung von  $PtJ_2$ , das im überschüssigen KJ gelöst bleibt. Mit Schwefelkohlenstoff läßt sich kein Jod ausschütteln. Näheres über den Verlauf dieser Reaktion findet sich im quantitativen Teil. In molaren Konzentrationen bis zu  $10^{-3}$  tritt sofort eine undurchsichtige Braunrotfärbung auf, die bei  $10^{-3}$  anfängt durchsichtig rotbraun zu werden; bei  $10^{-4}$  tritt beim Erwärmen innerhalb weniger Minuten eine Gelbfärbung auf; bei  $10^{-5}$  ist die Gelbfärbung nur nach einigen Stunden und sehr unsicher zu erkennen.

Beim Versetzen einer schwach sauren Lösung von  $K_2PtCl_4$  mit KJ konnte ich nur eine schwache Farbvertiefung der Lösung nach Braun wahrnehmen, die wahrscheinlich einem geringen Gehalt der Lösung an  $Pt^{IV}$  zuzuschreiben ist; mit Schwefelkohlenstoff ließ sich kein Jod nachweisen.

Palladium in der zweiwertigen Form fällt mit KJ sofort als  $PdJ_2$  aus, das löslich ist in konzentrierter KJ,  $NH_4OH$ , NaOH,  $Na_2S_2O_3$  und  $NaNO_2$ .

Das unbeständige, 4-wertige Palladium gibt mit Jodid eine Braunfärbung wie Platin neben einer Jodabscheidung, die von überschüssigem Oxydationsmittel herrühren muß, das  $Pt^{IV}$ -Lösungen enthalten.

Iridium gibt mit Jodiden keine sichtbare Reaktion.

Rhodium. Kaliumjodid fällt aus Rhodiumlösungen schwarzes  $RhJ_3$ , löslich in KCN (hellgelb) und NaOH; unlöslich in KJ. Mit Schwefelkohlenstoff ist kein Jod nachweisbar.

Osmium. Das 4-wertige Osmium reagiert nicht mit KJ, dagegen scheiden schwach saure Lösungen von Osmiumtetroxyd Jod ab unter Bildung von Osmiumjodiden, die sich im überschüssigen Jodkali grün lösen. Über eine Verwendung dieser Reaktion zur titrimetrischen Bestimmung des Osmiums siehe Klobbie<sup>1</sup>.

Ruthenium. Sowohl aus Rutheniumtetroxyd- als auch aus  $RuCl_3$ - und  $RuCl_4$ -Lösungen fällt Kaliumjodid unter Jodabscheidung braune bis schwarze Rutheniumjodide, die unlöslich sind in KJ,  $Na_2S_2O_3$ , KCN und NaOH.

### c) Reaktionen mit Cyanid.

Cyan ist gegenüber den Platinmetallen ein sehr starker Komplexbildner und vermag aus den Chloridkomplexen das Chlor bei energischer Behandlung zu verdrängen. Die entstehenden Cyan Komplexe sind meist farblos und löslich und durch Säuren zersetzbar, nicht aber durch andere Komplexbildner.

Platin. Eine neutrale Lösung von Platinchlorid wird durch Kaliumcyanid sofort aufgehellt; eine vollständige Entfärbung tritt aber erst nach längerem Kochen ein; der Ersatz des letzten Chlors durch Cyan erfolgt also sehr schwer. Die entstehenden Komplexe scheinen Mischungen von verschiedenen Cyaniden zu sein, da die später beschriebenen quantitativen Versuche einen Cyanverbrauch von 4—5 Mol Cyan auf ein Platin anzeigen. Der Platincyanidkomplex ist mit dem Sulfid der beständigste Komplex

<sup>1</sup> Klobbie, C. 1898, II, 65.

des Platins. In neutraler Lösung läßt sich mit Schwefelwasserstoff aus dem Cyanid kein Sulfid ausfällen. Durch 2n Mineralsäure wird das Cyanid zerstört. Aus dem Cyanid läßt sich das Platin nicht als Hydroxyd fällen, ebenso tritt die Jodidreaktion und die Fällung mit Kalium nicht ein. Platolösungen bilden analoge Komplexe.

Palladium gibt mit Cyanion das schwerlösliche Palladocyanid,  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ . Dieses ist in einem großen Überschuß von Cyanion löslich; es läßt sich daher nicht mit Alkalicyanid fällen. Das Ausfällen geschieht mit Mercuricyanid, wodurch ein großer Überschuß an Cyan- und Chlor-Ion vermieden wird. Das weiße, flockige Palladocyanid ist schwerlöslich in kochender 2n Salzsäure, löslich in NaOH und Natriumnitrit.

Palladilösungen werden von  $\text{KCN}$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  sofort entfärbt unter Bildung von Palladicyanid,  $\text{Pd}(\text{CN})_4$ ; es fällt aber kein schwerlösliches Cyanid aus. Hier tritt deutlich die Analogie mit den entsprechenden Oxydationsstufen des Platins zutage: das 4-wertige Platin reagiert nicht mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , während aus dem 2-wertigen  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  ein weißer Niederschlag, wahrscheinlich  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ , ausfällt. Auch beim Palladium vermag Jodid das Cyanion nicht aus dem Komplex zu verdrängen, wie beim Platin<sup>IV</sup>. Cyanid ist somit auch hier mit dem Sulfid der stärkste Komplexbildner. Geht man weiter nach links im periodischen System, so werden die Cyankomplexe weniger beständig und charakteristisch.

Iridium. Eine braune Lösung von Natriumiridiumchlorid gibt mit  $\text{KCN}$  eine Aufhellung, die sowohl von der Komplexwirkung, als auch von der alkalischen Reaktion des Kaliumcyanids herühren kann.

Rhodium. In einer neutralen Lösung von Natriumrhodiumchlorid erzeugen Alkalicyanide einen gelben Niederschlag, Mercuricyanid nur eine Aufhellung nach gelb. Die Niederschläge sind wahrscheinlich Hydroxyd, das durch das starke Alkali des Cyanids gefällt wurde, sie sind leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Osmium. Eine neutrale Lösung von Osmium-(4)-chlorid reagiert nicht mit Alkalicyanid.

Ruthenium. Aus Ruthenium-(4)- und (3)-Chloridlösungen fallen Alkali- und Mercuricyanid blaue bis schwarze Niederschläge, die aus verschiedenen Cyaniden des Rutheniums bestehen.

Allgemein ist zu sagen, daß die Gruppe der leichten Platinmetalle und die niederen Wertigkeitsstufen eher dazu neigen schwerlösliche Cyanide zu bilden.

#### d) Reaktionen mit Nitrit.

Nitrit steht mit seiner Komplexaffinität bezüglich der Platinmetalle zwischen Cyanid und Jodid. Die meisten Nitrite sind löslich.

Platin. Neutrale Lösungen von Platinchlorid werden durch längeres Kochen mit Alkalinitrit entfärbt, infolge Bildung von farblosen Nitritkomplexen, deren Formel nicht sicher anzugeben ist. Von den 6 Cl' in  $\text{PtCl}_6$  können vier bis sechs durch die Nitritgruppe ersetzt werden. Die Kalium- und Ammoniumsalsze der Platinitrite sind im Gegensatz zu den K- und  $\text{NH}_4$ -Salzen der Chloride löslich. Die so entfärbten Lösungen reagieren nicht mehr mit Jodid, da die Nitritgruppe fester haftet als das Jod-Ion. Dagegen verläuft die Bildung des Nitrits wesentlich rascher, wenn man die braune Lösung des Platinjodids verwendet an Stelle des Chlorids. Gleiche Verhältnisse liegen auch vor bei der Reaktion mit Thiosulfat. Diese waren zu erwarten, da durch den Eintritt von Jod in den Chloridkomplex dieser viel reaktionsfähiger wird. Auch Lösungen von 2-wertigem Platin werden durch Nitrit aufgehellt.

Palladium verhält sich gleich wie Platin gegen Nitrit.

Iridium gibt mit Alkalinitrit lösliche Komplexe.

Rhodium.  $\text{RhCl}_3$ -Lösungen werden durch  $\text{NaNO}_2$  aufgehellt (Bildung des löslichen  $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ ); gibt man Kalium-Ion zu, oder verwendet man  $\text{KNO}_2$ , so fällt das unlösliche weißlichgelbe  $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$  aus. Die Schwerlöslichkeit des Kaliumrhodiumnitrits ist also nicht allein durch das Vorhandensein der Nitritgruppe bedingt, sondern auch an die Gegenwart von Kalium gebunden; der  $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6'''$ -Komplex ist dem  $\text{PtCl}_6'''$ -Komplex vergleichbar, dessen K-, Rb-, Cs-Komplexe auch schwerlöslich sind.

Die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalze sind noch etwas schwerer löslich.

Osmium reagiert nicht mit Nitrit.

Rutheniumlösungen geben beim Kochen mit Alkalinitrit eine schwache Aufhellung.

Ein Gang zur Trennung der Platinmetalle mit Hilfe der Nitritkomplexe ist von Leidié<sup>1</sup> angegeben worden. Er beruht zur Hauptsache auf dem Ausfällen der schwerlöslichen Kalium- und Ammoniumnitrite des Rhodiums und Iridiums, während die Nitrite der andern Metalle gelöst bleiben.

## **7. Zusammenstellung einiger typischer Reaktionen der Platinmetalle.**

### **a) Auf nassem Wege.**

#### Platin.

Mit Alkalijodiden sehr intensive Braunfärbung, die auf Zusatz von Nitrit, Thiosulfat, Cyanid verschwindet. Mit Schwefelkohlenstoff ist kein Jod auszuschütteln.

#### Palladium.

Da Palladium das einzige Metall ist, dessen 2-wertige Stufe beständig ist, gibt es verschiedene typische Reaktionen.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  fällt das schwerlösliche  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ ;  $\text{KJ}$  fällt  $\text{PdJ}_2$ ; Nitroso-b-Naphtol erzeugt einen voluminösen rotbraunen Niederschlag (Löslichkeit: 0,002 g in 100 ccm Wasser entsprechend einer molaren Konzentration des Pd von  $9 \cdot 10^{-5}$ ; M. Wunder<sup>2</sup>). In entsprechender Weise gibt das 2-wertige Platin mit Dimethylglyoxim und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  Niederschläge. Leitet man in eine Lösung von Palladochlorid Chlor ein, so findet sofort Oxydation zum 4-wertigen Palladium

<sup>1</sup> Leidié, Comptes rendus, Paris, CXXXI, 188 (1900).

<sup>2</sup> M. Wunder und V. Thüringer, Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 101 (1913).

statt, was eine starke Farbvertiefung der Lösung bewirkt. Oxydiert man eine Lösung von Kaliumpalladochlorid oder -bromid mit Chlor, so fallen die den schwerlöslichen Salzen des 4-wertigen Platins entsprechenden Salze  $K_2PdCl_6$  und  $K_2PdBr_6$  aus. Die Salze der 2-wertigen Stufe sind beim Platin und beim Palladium löslich.

### Iridium.

Leitet man in eine Lösung von Iridiumchlorid Chlor ein, so färbt sie sich tief rot, infolge Bildung höherer unbeständiger Chloride. Fällt man aus einer Iridiumchloridlösung das Iridium mit Natriumcarbonat (Kochen) als Hydroxyd und leitet dann in die Suspension vorsichtig Chlor ein, so bilden sich ebenfalls vorübergehend höhere unbeständige Oxydationsprodukte von tief blauer Farbe.

### Rhodium

unterscheidet sich von den andern Platinmetallen dadurch, daß es nur in einer Wertigkeitsstufe, in der 3-wertigen, vorkommt. Trotz dieser prominenten Eigenschaft sind aber spezielle Reaktionen für das Rhodium selten. Es konnten z. B. die für die 3-wertigen Metalle typischen Niederschläge mit Formoxim nicht erhalten werden. Kaliumnitrit erzeugt das weiße bis gelbe  $K_3Rh(NO_2)_6$ .

### Osmium.

Charakteristisch für das Osmium (und das Ruthenium) ist das Auftreten der 8-wertigen Stufe in beständiger Form, die in den flüchtigen Tetroxyden vorliegt (Eigenschaften des  $OsO_4$ : Krauß und Wilkens<sup>1</sup>; physikalische Daten: Wartenberg<sup>2</sup>. Das Tetroxyd gibt folgende Reaktionen: Mit Kaliumjodid: Jodabscheidung und Bildung des mit grüner Farbe löslichen Osmiumjodids [Klobbie]; mit Thioharnstoff: eine intensive Rotfärbung [Wöhler und Metz<sup>3</sup>]). Es entsteht folgender Körper:  $Os \cdot 6(NH_2OsNH_2)Cl_3 \cdot H_2O$ ,

<sup>1</sup> Krauß und Wilkens, Zeitschr. f. anorg. Chem. **145**, 151.

<sup>2</sup> Wartenberg, Liebigs Annalen **440**, 97 (1924).

<sup>3</sup> Wöhler und Metz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **138**, 368.

der von Tschugajeff untersucht worden ist<sup>1</sup>. Mit Rhodankali eine Blaufärbung, löslich in Äther (Wöhler<sup>2</sup>). Osmiumverbindungen und Metall geben mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat erhitzt Osmiumtetroxyd, erkennbar am Geruch und an der Rötung eines darübergehaltenen Tropfens Thioharnstofflösung. Osmium wird durch Stickstoffdioxid bei 275° glatt zu Tetroxyd oxydiert, Ruthenium nicht (Wöhler und Metz<sup>3</sup>).

### Ruthenium.

Das Tetroxyd des Rutheniums bildet sich etwas schwerer als dasjenige des Osmiums und ist etwas unbeständiger als dieses. Mit Thioharnstoff tritt meist erst beim Erwärmen eine Blaufärbung ein. Ist gleichzeitig Osmium zugegen, so schlägt beim Erwärmen die rote Lösung des Osmiums nach violett um durch die Überlagerung der Blaufärbung des Rutheniums.

Durch Erhitzen mit saurer Permanganatlösung werden Osmium- und Rutheniumverbindungen zu Tetroxyd oxydiert, erkennbar am Geruch und mit Thioharnstoff.

### b) Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der Salze der Platinmetalle im Wasserstoffstrom bleibt das Metall zurück. Beim Erhitzen an der Luft destillieren Os bei ca. 500° und Ru bei ca. 800—1000° als Tetroxyde; die andern Metalle bleiben bei 600—800° als Metall (Pt) oder Oxyd ( $Rh_2O_3$ ;  $Ir_2O_3$ ,  $IrO_2$ ; PdO) zurück. Alle Platinmetalle werden mit NaCl im Chlorstrom bei ca. 500° aufgeschlossen; der Aufschluß verläuft aber nicht immer quantitativ. In der Boraxperle zeigen die Platinmetalle keine charakteristischen Färbungen. Die Perle ist meist grau durch fein verteiltes Metall.

<sup>1</sup> L. Tschugajeff, C 1919, I, 717; Bull. Soc. Chim. de France (4), 377 (1918).

<sup>2</sup> L. Wöhler, Chem. Ztg. 46, 390.

<sup>3</sup> L. Wöhler und L. Metz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 149, 297 (1925).

### Platin.

Platinverbindungen hinterlassen beim Glühen Metall, meistens als Schwamm. Bruchteile eines Milligramms davon werden in einer Kochsalzperle im Chlorstrom sofort aufgeschlossen (Ausführung Seite 37). Die Perle wird im Glühröhrchen aufgelöst und das Platin als  $K_2PtCl_4$  oder mit KJ nachgewiesen.

### Palladium.

Aufschluß wie beim Platin; es entsteht  $Na_2PdCl_4$ ; beim Einleiten von Chlor findet Oxydation zu Palladisalz statt, was eine Farbvertiefung bewirkt. Bei Gegenwart von KCl fällt beim Einleiten von Chlor  $K_2PdCl_6$  aus.

### Iridium

wird in der Chlor-Kochsalzperle am Magnesiastäbchen nicht aufgeschlossen; im Schiffchen mit NaCl lose gemischt und im Chlorstrom auf ca.  $400^\circ$  erhitzt wird das lösliche  $Na_2IrCl_6$  gebildet. Ich konnte beobachten, daß die Reaktion besser verläuft, wenn unmittelbar vorher durch Überleiten von Wasserstoff bei  $500^\circ$  über das Kochsalz-Iridiumgemisch das Iridium frisch reduziert, wobei dessen Oberfläche wahrscheinlich etwas aktiviert wird. Bei höheren Temperaturen sublimieren Iridiumchloride, die sich an den kälteren Teilen des Rohres als rotes oder blauschwarzes Sublimat absetzen.

### Rhodium.

Spuren von Rhodium auf dem Platinblech mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen geben eine Schmelze von Kaliumrhodiumsulfat, die in der Hitze rot, in der Kälte gelb ist. Auflösen der Schmelze und Identifizierung des Rhodiums mit  $SnCl_2$  oder Kaliumnitrit.

### Osmium.

In der Salpeterperle wird Osmium sofort zum Tetroxyd oxydiert. Für die Mikroreaktion verfare ich folgendermaßen: Man schmilzt

etwas Kaliumnitrat am Ende eines Magnesiastäbchens zu einer Perle, an die kalte, evtl. etwas befeuchtete Perle bringt man eine kleine Menge von dem zu untersuchenden Metallpulver. Man erhitzt nun die Perle ganz langsam in einer kleinen Flamme, es genügt schon die Flamme eines Streichholzes, bis der Salpeter eben zum Schmelzen kommt, das Osmiumtetroxyd ist nun sofort am Geruch erkennbar; auf einer Porzellanschale entsteht ein schwarzer Spiegel von Osmium. Bei dieser Ausführung ist man sicher, daß man nicht durch etwa vorhandenes Ruthenium getäuscht wird, da dasselbe erst bei längerem Schmelzen und stärkerem Erhitzen entweicht. Erhitzt man die Salpeterperle etwas länger, so destilliert alles Osmium als Tetroxyd weg und die braune Perle wird wieder farblos. Schmilzt man in derselben Weise eine Natriumhydroxyd-Salpeter-Perle, so bleibt alles Osmium als Osmiat gebunden, beim Ansäuern der Schmelze wird das Tetroxyd frei, das durch die Rotfärbung mit Thioharnstoff und durch die Grünfärbung mit Jodid erkannt wird. In einer Schmelze von gleichen Teilen Natriumnitrit und Kaliumnitrat wird Osmium in wenigen Minuten aufgelöst, Ruthenium nur sehr langsam. Diese Schmelze wird zweckmäßig ausgeführt in einem Glühröhrchen, das sich in einem Metallbad von 300° befindet.

#### Ruthenium

wird in der Salpeterperle viel langsamer angegriffen als Osmium und verflüchtigt sich viel schwerer als dieses. Nachweis in der angesäuerten Schmelze durch die Blaufärbung mit Thioharnstoff (Erwärmen). Ruthenium wird auch in der NaOH-NaNO<sub>3</sub>-Perle gelöst, Nachweis wie oben.

### **8. Ausführung der qualitativen Trennung der Platinmetalle in Mikroform.**

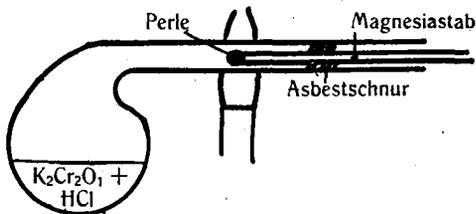
Zur Ausführung genügen einige Milligramme einer Mischung der Platinmetalle, die in möglichst fein verteilter Form (am besten erhalten durch Reduktion aus den Lösungen) vorliegen sollten.

### Verteilung.

Liegt festes unlösliches Material (Erz, das Osmiridiumlegierungen enthält) vor, so werden die Platinmetalle durch Schmelzen mit Zink (Ausführung siehe Seite 75, quantitative Analyse eines Erzes) darin fein verteilt und bleiben nach dem Behandeln mit Salzsäure als feines Pulver zurück (Palladium geht evtl. teilweise mit der HCl in Lösung).

### Chlor-Kochsalzaufschluß.

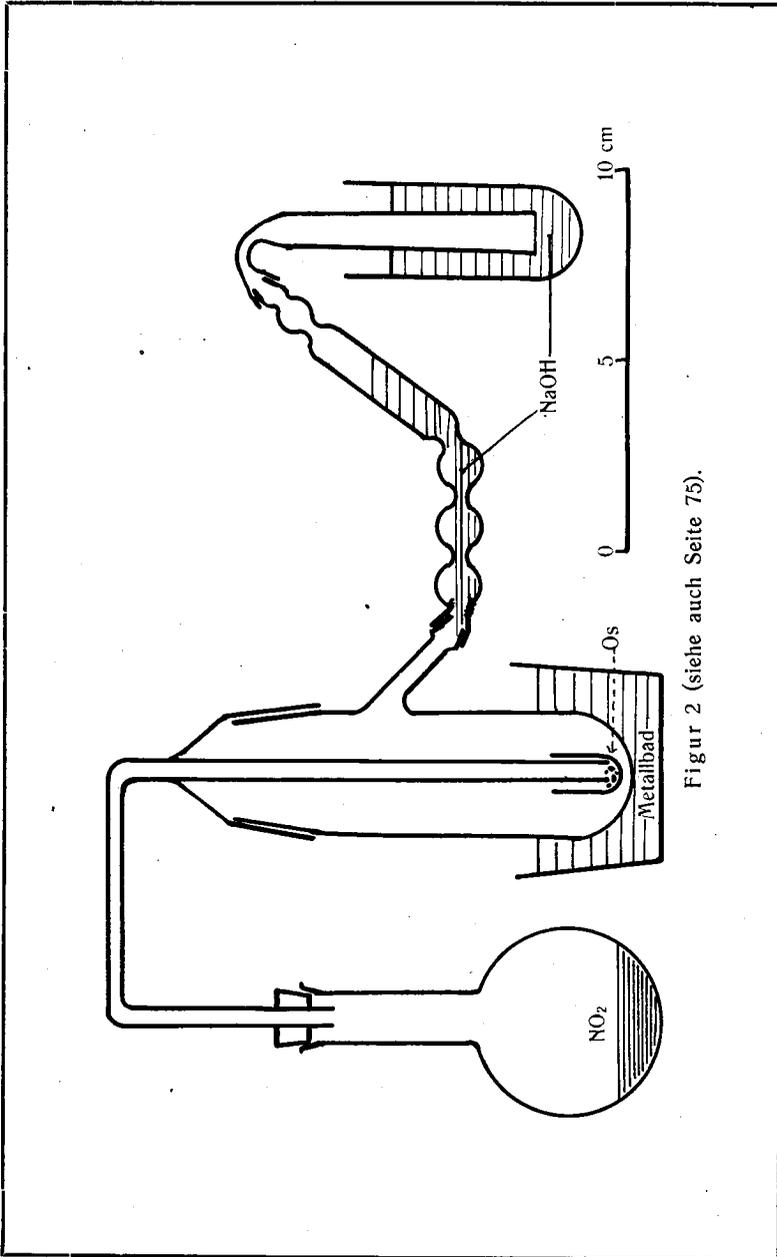
Mit NaCl lose gemischt werden im Chlorstrom bei langer Behandlung bei 400 - 500° alle Platinmetalle aufgeschlossen; es zeigte sich aber, daß in einer geschmolzenen Perle von Kochsalz das Chlor viel weniger stark angreift, so daß nur Platin, Palladium und Rhodium aufgeschlossen werden. Den Aufschluß in der Kochsalzperle mit Chlor machte ich folgendermaßen: Man taucht das kalte Ende eines Magnesiastäbchens wiederholt



Figur 1.

in eine Schmelze von Kochsalz, bis sich eine Perle gebildet hat. An die kalte, am besten etwas angefeuchtete Perle bringt man eine kleine Menge des zu untersuchenden Metallpulvers und erhitzt dann die Perle vorsichtig bis gerade zum beginnenden Schmelzen, so daß das Metall fest haftet. Der Aufschluß findet in der in Figur 1 abgebildeten Retorte aus schwerschmelzbarem Glas statt. Die Retorte wird mit einer Mischung von festem Kaliumbichromat und konzentrierter HCl gefüllt, die bei gelinder Erwärmung einen gleichmäßigen Chlorstrom erzeugt. Man bringt die Kochsalzperle mit den Platinmetallen in den Hals

der Retorte und erhitzt die Stelle bis zum Erweichen des Glases mit einem Teclubrenner. Um ein Berühren der Perle und der Glaswand zu vermeiden umwickelt man zweckmäßig das Magnesiastäbchen hinter der Perle mit etwas Asbestschnur. Ist Pt, Pd, Rh zugegen, so bläht sich die Perle nach wenigen Minuten auf, wird braun und zeigt eine rauhe Oberfläche. Man läßt im Chlorstrom erkalten und löst die Perle in einem Glühröhrchen im Wasser auf. Man zentrifugiert das Glühröhrchen, wobei sich die ungelösten Metalle Os, Ir, Ru absetzen und saugt mit einer Kapillare die Flüssigkeit, die Pt, Pd, Rh enthält, in ein zweites Glühröhrchen. Man setzt nun einige Körnchen Kaliumchlorid oder besser Rubidiumchlorid zu und etwas Alkohol und läßt einige Zeit stehen, wobei das Platin als  $K_2PtCl_6$  ausfällt. Das Glühröhrchen wird wieder zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit abgesaugt; sie enthält Palladium und Rhodium. Der Niederschlag von  $K_2PtCl_6$  wird in HCl gelöst, die eine Hälfte mit KJ und  $CCl_4$ , die andere mit  $SnCl_2$  auf Pt geprüft. Die Lösung, welche Pd und Rh enthält, wird mit festem Kaliumnitrit versetzt, erhitzt, worauf das Rhodium ausfällt, das wieder in derselben Weise durch Zentrifugieren abgetrennt wird. Der Niederschlag des Kaliumrhodiumnitrits wird mit etwas Kaliumpyrosulfat gemischt und auf dem Platinblech geschmolzen. Eine in der Hitze rote, in der Kälte gelbe Schmelze zeigt Rhodium an. Die Lösung enthält nun noch Palladium als löslichen Nitritkomplex. Man leitet Chlor ein, wodurch das Nitrit zerstört und weiter das Palladium in die 4-wertige Form oxydiert wird, wobei es als rotes kristallines  $K_2PdCl_6$  ausfällt (evtl. das entsprechende Rb-Salz). Die in der Chlor-Kochsalzperle unaufgelösten Metalle werden nun in einer Schmelze von gleichen Teilen  $NaNO_3 + KNO_3$  bei  $300^\circ$  (durch Eintauchen des Röhrchens in ein Metallbad) einige Minuten behandelt, wobei Os in Lösung geht. Dabei destilliert evtl. Os als Tetroxyd weg, weshalb man zweckmäßig das Glühröhrchen mit einem Bausch Glaswolle verschließt, der mit Thioharnstofflösung getränkt ist; bei Anwesenheit von Osmium färbt sich diese rot. Die Schmelze wird mit HCl angesäuert und mit Kaliumjodid und Thioharnstoff auf Osmium geprüft. Ungelöst bleibt Ruthenium und Iridium. Man schmilzt diese



Figur 2 (siehe auch Seite 75).

beiden mit gleichen Teilen  $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ , wobei Ru in Lösung geht. Die Schmelze wird angesäuert und mit Thioharnstoff versetzt, eine blaue Färbung, die meist erst beim Kochen auftritt, zeigt Ruthenium an. Der Nachweis von Osmium und Ruthenium kann auch so geführt werden, daß man beide Metalle zugleich mit  $\text{NaOH} + \text{KNO}_3$  aufschließt, die angesäuerte Schmelze mit Thioharnstoff versetzt, eine sofort auftretende rote Farbe zeigt Osmium an, ist auch Ru anwesend, so tritt beim Erhitzen der Lösung durch die blaue Rutheniumfärbung eine Farbvertiefung nach violett auf. Das Iridium bleibt durch alle diese Operationen ungelöst. Zur Aufschliessung muß es im Schiffchen mit Kochsalz lose gemischt (nicht in der Perle) bei ca.  $300 - 400^\circ$  im Chlorstrom behandelt werden. Dabei treten an den kälteren Stellen des Rohres braune bis blauschwarze Iridiumchloridsublimate auf. Der Inhalt des Schiffchens löst sich mit brauner Farbe auf; leitet man in die schwach saure Lösung Chlor ein, so bilden sich tief rot gefärbte unbeständige höhere Chloride. Fällt man das Hydroxyd durch Kochen mit Soda aus und leitet in die sodaalkalische Lösung vorsichtig Chlor ein, so tritt vorübergehend eine sehr intensive Blaufärbung auf, die auch hier auf unbeständige höhere Oxydationsstufen oder auf kolloides Oxyd zurückzuführen ist.

### Chloratschmelze.

Nach Versuchen, die ich mit Herrn Goldfeld im hiesigen Laboratorium ausführte, läßt sich Iridium sehr gut aufschließen durch Schmelzen mit Kaliumchlorat (Ausführung siehe quantitativer Teil, Seite 77). Die Schmelze wird sofort tief dunkelbraun, und es bildet sich Iridiumdioxyd, das sich nachher in konzentrierter  $\text{HCl}$  löst. Identifizierung durch Herstellen des blauschwarzen  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  oder  $\text{Rb}_2\text{IrCl}_6$ . Wird die Schmelze mit dem Natriumsalz ausgeführt, so dauert sie etwas länger.

## II. Die quantitative Bestimmung der Platinmetalle.

Für die Trennung der Platinmetalle bestehen schon eine Reihe von Analysengängen, auf die später in einer vergleichenden Zusammenstellung eingegangen wird (Seite 68). Erwähnt seien hier nur die ältesten Untersuchungen von Berzelius (1828), die sehr exakten und gründlichen Arbeiten von Claus (1854) und die Analysenmethoden von Sainte-Claire-Deville (1859 bis 1878), die vom „Comité international des poids et mesures“ verwendet wurden. Ein speziell für die Mikroanalyse verwendeter Trennungsgang scheint bis jetzt noch nicht beschrieben worden zu sein.

### **Die quantitative Bestimmung des Platins.**

Die Bestimmung des Platins, als des wichtigsten Metalls der Gruppe, beanspruchte von jeher größtes Interesse.

Die gravimetrische Bestimmung des Platins beruht, neben der Fällung mit Kalium- und Ammoniumchlorid, meist auf der Bestimmung als Metall, das durch verschiedene Reduktionsmittel aus seinen Lösungen erhalten wird.

Für Titrationsmethoden für verdünnte Lösungen, wie sie meist zur Analyse gelangen, bestehen schon verschiedene Vorschläge, die aber alle nicht eine befriedigende Genauigkeit liefern.

Eine Methode von Rupp<sup>1</sup> beruht auf dem Ausfällen des Platins als Thallochloroplatinat,  $\text{Pt}_2\text{PtCl}_6$ , mit einem Überschuß von Thallonitrat, und der jodometrischen Bestimmung des unverbrauchten Thallo-Ions. Diese Methode hat den Nachteil, daß man einen Niederschlag abfiltrieren muß.

Versetzt man eine Platinchloridlösung oder eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Jodkali, so tritt eine Braunfärbung ein, die mit Natriumthiosulfat über eine gelbe Zwischenstufe wieder verschwindet. Peterson<sup>2</sup> nimmt an, daß die Reaktion:



stattfindet, und gründet darauf eine Titration des Platins mit Natriumthiosulfat. E. Rupp<sup>3</sup> weist darauf hin, daß ein Teil des Thiosulfats komplex an das Platin gebunden wird, wodurch sich das Farbloswerden der Lösung erklärt. Daher kann diese Reaktion nicht mit stöchiometrischer Richtigkeit nach obiger Gleichung verlaufen. Gleichzeitig mit Müller<sup>4</sup> machten auch wir Versuche, die Reduktion des Platins zur Titration desselben zu verwenden.

## 1. Titrations mit Zinnchlorür.

Zinnchlorür reduziert eine saure Lösung von Platinchlorid quantitativ zu Metall. Das ausgefällte Metall ist am Anfang kolloid und bildet mit dem Stannihydrat einen Purpur, der dem Cassius'schen Purpur beim Gold entspricht, nur ist er weniger beständig als dieser. Je nach der Azidität und Konzentration fällt der Platinpurpur beim Erhitzen mehr oder weniger rasch aus. Damit die Reaktion genügend rasch verläuft um elektrometrisch verfolgt werden zu können, wurde bei ca. 70° gearbeitet. Die Versuche wurden ausgeführt mit einer n/100 Platinchlorwasser-

<sup>1</sup> E. Rupp, C. 1904, I, 1033.

<sup>2</sup> H. Peterson, Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 59 (1898).

<sup>3</sup> E. Rupp, Arch. Pharm. **242**, 143 (1904); C. 1904, I, 1033.

<sup>4</sup> F. Müller, Zeitschr. f. analyt. Chem. **69**, 167 (1926).

stoffsäure, die etwa  $1/n$  salzsauer war. Sie wurde hergestellt durch Auflösen der entsprechenden Menge reinen Platins (dieses wurde hergestellt durch Umfällen über das Ammoniumchloroplatinat) in Königswasser, und Entfernen des Nitrats durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure. Die Vorratsflasche mit Zinnchlorür stand in Verbindung mit einer Phosphorpipette, die den Sauerstoff aus Bürette und Vorratsflasche entfernte. Die Zinnchlorürlösung wurde hergestellt durch Auflösen von metallischem Zinn in Salzsäure unter Luftabschluß. Titriert wurde im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom, der zugleich als Rührung diente. Das Volumen der Platinlösung am Anfang der Titration wurde zwischen 3 und 5 ccm gehalten. Als Normalelektrode wurde eine Chlorsilberelektrode verwendet. Die Indikatorelektrode war ein Platindraht, der blank oder platinirt zur Verwendung gelangte. Auch blanke oder platinirte Golddrähte wurden verwendet. Es zeigte sich aber, daß die schwarz platinirten Platindrähte am besten ansprachen. Für die Versuche mit Zinnchlorür wurde als Stromzeiger nur ein Millivoltmeter verwendet, das je nach Bedarf über einen Graphitwiderstand an die Zelle angeschlossen wurde. Für diese orientierenden Versuche leistete die einfache Versuchsanordnung genügend. Es stellte sich bald heraus, daß für unsere Versuche nicht gut mit einem Millivoltmeter gearbeitet werden konnte, da sich die Platinpotentiale nicht sicher an der Platinsonde einstellen. Für die endgültigen Versuche wurde dann nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode gearbeitet.

Versuch 1 stellt eine Kurve dar, wie sie erhalten wurde bei der Titration einer  $n/250$ -Goldchloridlösung mit Zinnchlorür. Verwendet wurde 3 ccm  $H_2O + 2$  ccm  $AuCl_3$ . Die Lösung war ungefähr normal an Salzsäure. (Die Goldlösung wurde hergestellt durch Auflösen von Feingold in Königswasser und Eindampfen mit Salzsäure bis zur Entfernung des Nitrats.) Der unsichere Anstieg der Kurve wird bei allen Goldtitrationen beobachtet, auch bei der Anwendung von Titanchlorür. Der Endpunkt ist verhältnismäßig scharf, jedoch nicht an der richtigen Stelle und schlecht reproduzierbar. Wahrscheinlich liegt diese Unbeständigkeit an dem mehr oder weniger raschen Ausflocken des Purpurs.

Es läßt sich noch bei einer  $m/1000$ -Goldlösung ein scharfer Endpunkt erhalten. Die verbrauchte Menge Stanno-Ion entspricht unter den angegebenen Verhältnissen nicht genau genug der aufgewendeten Menge Gold, um als Grundlage für eine exakte Titration zu dienen. Da sich nach Zintl und Rauch<sup>1</sup> das Gold sehr genau durch Reduktion mit Titanchlorür bestimmen läßt, wurde von einer näheren Untersuchung der Fehler bei der Zinnchlorürtitration abgesehen.

Versuch 2 zeigt eine Titration von Platin mit Zinnchlorür. Verwendet wurden 5 ccm einer sauren (ca. 2 n HCl) Platinchloridlösung + 15 ccm  $H_2O$ . Auch hier wurden dieselben Erfahrungen wie beim Gold gemacht. Es konnten selbst bei  $n/100$ -Lösungen scharfe Endpunkte festgestellt werden, deren Lage aber nicht einfachen, stöchiometrischen Verhältnissen entspricht und schlecht reduzierbar ist. Die Elektroden wurden durch den ausfallenden Platin-Zinnsäure-Purpur<sup>2</sup> bedeckt und sprachen deshalb schlecht an. Auch das Ausflocken ist von unkontrollierbaren Umständen abhängig.

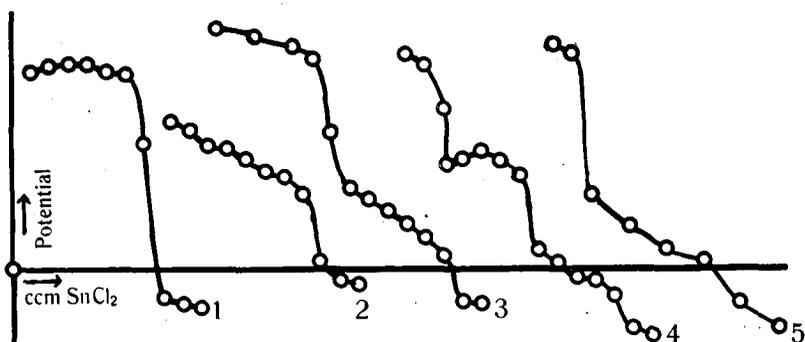
Bei der Titration des Palladiums wurden verschiedene Versuche mit Palladiumchlorürlösung gemacht, wie sie erhalten wird durch Auflösen des Metalls in Königswasser, Eindampfen der Lösung mit Salzsäure und Aufnehmen des gebildeten Chlorürs in Wasser. Es stellte sich aber heraus, daß sich die Palladostufe zur Titration mit Reduktionsmitteln mit einer Platinelektrode als Sonde nicht eignet. Die Kurven zeigen keine oder nur schwache Sprünge von unbestimmter Lage. Das mag seinen Grund darin haben, daß das stabile Pallado-Ion der Reduktion einen großen Widerstand entgegen setzt, oder daß die Elektroden schlecht ansprechen. Vielleicht wirkt auch ein geringer Gehalt an Palladi-Ion störend. Es wurden auch hier verschiedene Elektroden ohne Erfolg angewendet. Bessere Kurven wurden erhalten, nachdem man das 2-wertige zum 4-wertigen Palladium oxydiert hatte. Die Oxydation geschieht am besten durch Chlor,

<sup>1</sup> E. Zintl und A. Rauch, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **147**, 256 (1925).

<sup>2</sup> L. Wöhler, *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide* **2**, Suppl.-Heft III, Vortrag Naturforscherversammlung 1907.

sei es durch Zugabe von Chlorwasser, oder besser durch Einleiten einiger Blasen Chlor, bis zur Farbvertiefung durch das Palladialz.

Versuch 3 zeigt eine solche Titration. Der erste Sprung zeigt den Verbrauch des Chlors an, der zweite die Reduktion des Palladiums. Auch hier sind die stöchiometrischen Verhältnisse so unsicher, daß die Methode als quantitative Bestimmung nicht in Frage kommt.



Figur 3.

Es wurden noch einige Versuche angestellt, die über die Möglichkeiten der Titration der Platinmetalle nebeneinander orientieren sollten.

Versuch 4 ist eine Titrationskurve, die erhalten wurde bei der Titration einer Gold- + Palladiumlösung in Gegenwart von Chlor mit Zinnchlorür. Die drei Sprünge von Chlor, Gold und Palladium sind sehr scharf ausgeprägt, jedoch stöchiometrisch unzuverlässig. Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Titration der Platinmetalle nebeneinander.

Versuch 5 ist eine Titration von Platin und Palladium neben Chlor. Nur der Chlorsprung ist scharf, während die beiden anderen Metalle keinen getrennten Sprung liefern. Die Reduktion des Platins ist nur durch eine äußerst schwache Unregelmäßigkeit in der Kurve angezeigt.

Es wurden auch Versuche ausgeführt, um den Purpur durch Schutzkolloide zu stabilisieren (z. B. mit Gelatine), was aber auch nicht zu besseren Resultaten führte.

Es ist noch zu bemerken, daß durch Chlorwasser das Platin, welches in Form von Platinschwarz auf den platinieren Elektroden sich befindet, merklich gelöst wird, weshalb Versuche mit Chlorwasser mit blanken Platinelektroden ausgeführt werden müssen.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß sich nach den ausgeführten Versuchen Zinnchlorür zur elektrometrischen Bestimmung der Platinmetalle nicht zu eignen scheint, da der sich bildende Purpur durch Katalyse auf die Reaktion störend einwirkt und die Indikatorelektrode am richtigen Ansprechen verhindert.

Mehr Aussicht für eine exakte Titration scheint die Verwendung von Titano-Ion als Reduktionsmittel zu haben.

## 2. Titrations mit Titantrichlorid.

Die Reduktion verläuft in saurer und neutraler Lösung quantitativ. Bei Zugabe eines Überschusses von Titantrichlorid zu einer m/100-Platinlösung fällt beim Erwärmen das Metall spontan in äußerst feiner Verteilung aus. In der Kälte verläuft die Reaktion, namentlich in saurer Lösung, sehr schwer. Zur Titration ist es daher nötig, in der Wärme zu arbeiten, damit sich die Potentiale einigermaßen prompt einstellen. Das Reduktionspotential ist in neutraler Lösung größer als in saurer. (Über die Abhängigkeit des Titano/Titani-Potentials von der Azidität siehe Anmerkungen <sup>1, 2, 3</sup>.) In den verwendeten Verdünnungen muß aber in ziemlich stark saurer Lösung gearbeitet werden, da sonst Abscheidung von Titansäure eintritt, welche die Elektroden verschmiert. Diese Bedingung ist aber für eine quantitative Bestimmung nicht sehr günstig. Es muß außerdem damit gerechnet werden, daß das

---

<sup>1</sup> F. Förster und B. Diethelm, Zeitschr. f. phys. Chem. **162**, 129 (1908).

<sup>2</sup> E. Zintl und A. Rauch, Zeitschr. f. anorg. Chem. **139**, 397 (1924).

<sup>3</sup> M. Kolthoff, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas 1924, 772.

in äußerst feiner Verteilung ausfallende Metall eventuell eine katalytische Beschleunigung der Zersetzung des Titanichlorids bewirkt, wodurch die Stöchiometrie des Vorganges gestört wird.

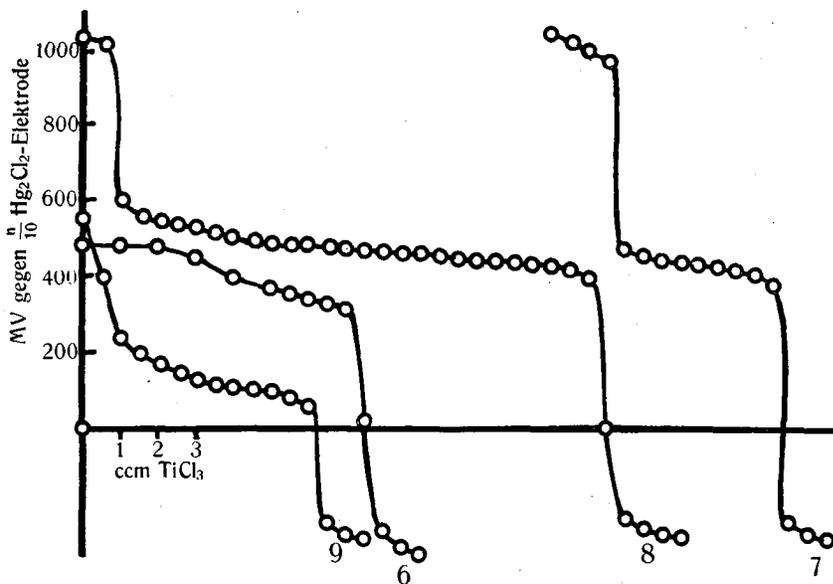
#### Ausführung der Titrationsen.

Die Titrationskurven wurden aufgenommen mittels der Poggendorfschen Kompensationsmethode. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer; der zur Kompensation notwendige Strom wurde von einer Wheatstoneschen Meßbrücke mit Gleitkontakt abgenommen. Die Titanchlorürlösung wurde durch Verdünnen des Kahlbaumschen 15%igen Produkts erhalten. Es mußte noch etwas Salzsäure zugefügt werden, um die Abscheidung von Titansäure bei längerem Stehen zu vermeiden. Die Bürette stand mit der hochgestellten Vorratsflasche in Verbindung, unter Vermeidung von Gummiverbindungen. Der in die Vorratsflasche eintretende Stickstoff, wie auch der zur Rührung verwendete, stammte aus einer Bombe; für die Vorratsflasche wurde er zuerst in eine Phosphorpipette gebracht, die in ständiger Verbindung stand mit der Vorratsflasche. Der für die Rührung verwendete Stickstoff mußte zuerst zwei Spiralgaswaschflaschen und dann ein Verbrennungsrohr, das mit glühenden Kupferspänen gefüllt war, passieren. Als Titrationsgefäße wurden Bechergläschen von 50 ccm Inhalt verwendet, die hart über dem Boden zwei Ansätze für die Elektroden trugen. Vor jeder Titration wurde die ganze Apparatur, wie auch die Platinlösung, vollständig mit reinem Stickstoff ausgespült. Als Elektroden dienten ein frisch platiniertes Platinblech und eine n/10-Kalomel-elektrode, die mit der Titrationsflüssigkeit durch einen mit Filterpapier verstopften Heber in Verbindung stand. Die Einstellung der Titanlösung erfolgte mit Ferrichlorid und Kaliumrhodanid, oder mit Kaliumbichromat elektrometrisch. Titriert wurde gewöhnlich bei 70°, da sonst die Einstellung zu langsam verlief. (Näheres über die Titrationsen mit Titanchlorid siehe Kolthoff<sup>1</sup>.)

---

<sup>1</sup> Kolthoff, Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **43**, 775, 784, 798, 808 (1925).

Versuch 6 zeigt eine typische Reduktionskurve für Platin. Verwendet wurden 2 ccm Platinchloridlösung m/100 + 4 ccm H<sub>2</sub>O. Die Lösung war etwa 2 n salzsauer. Hier wurde mit einer blanken Platinelektrode gearbeitet. Der Potentialsprung ist ziemlich scharf ausgeprägt, und die Einstellung geht ziemlich rasch, dagegen sind die stöchiometrischen Verhältnisse nicht befriedigend. In Parallelversuchen unter den gleichen Umständen werden verschiedene Mengen Titanchlorür verbraucht, was darauf schließen



Figur 4.

läßt, daß neben der Reduktion noch andere Reaktionen, wahrscheinlich katalytischer Natur, verlaufen. Ähnliche, zum Teil noch ungünstigere Verhältnisse liegen bei den andern Platinmetallen vor.

Versuch 7. Bei der Titration des Palladiums ist es nicht günstig, die Lösung des Palladiumchlorürs, wie sie durch Auflösen in Königswasser und nachheriges Eindampfen mit Salzsäure erhalten wird, zu verwenden, sondern das Palladium muß

in der 4-wertigen Form vorliegen, um gute Kurven zu liefern. Die Oxydation geschieht am besten, indem man die Palladolösung mit einem Überschuß von Chlorwasser versetzt oder einige Blasen Chlor einleitet. Es wurde 2 ccm.  $\text{PdCl}_2$ -Lösung m/100 + 3 ccm Wasser +  $\text{Cl}_2$  verwendet, ca. 2 n an HCl; blanke Platinelektroden. Der erste Sprung zeigt die Reduktion des überschüssigen Chlors an, der zweite die Reduktion des Palladiums.

Kurven 6 und 7 zeigen, daß die Reduktionspotentiale von Platin und Palladium beinahe dieselben sind, eine Bestimmung derselben nebeneinander erscheint daher nicht sehr aussichtsreich.

Versuch 8 zeigt eine Titration von Platin neben Palladium, in Gegenwart von Chlor; es liefern aber beide Metalle nur einen Sprung. Es wurde wie vorher je 2 ccm Pd- und Pt-Lösung verwendet.

Versuch 9. Rhodium gibt eine etwas weniger prägnante Kurve, das Reduktionspotential scheint etwas tiefer zu liegen, als bei Platin und Palladium, jedoch werden bei gleichzeitiger Titration keine getrennten Sprünge erhalten.

Versuch 10. Ruthenium gibt auch keine brauchbaren Kurven, die Reduktion geht wahrscheinlich nicht bis zum Metall, sondern nur bis zu der blauen 1- oder 2-wertigen Stufe (siehe Qualitativer Teil, Seite 25). Durch Luftsauerstoff wird die reduzierte blaue Lösung wieder auf die ursprüngliche Oxydationsstufe oxydiert.

Versuch 11. Osmium gibt wie Ruthenium eine unscharfe Kurve, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß bei beiden Metallen verschiedene Oxydationsstufen nebeneinander vorkommen. Von Iridium wurden keine Reduktionskurven aufgenommen, jedoch zeigt die Arbeit von Müller (l. c.), deren Kurven im übrigen mit den unseren übereinstimmen, daß beim Iridium, das auch in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorkommt, die Reduktionskurve am unsichersten verläuft.

Versuch 12. Gold, das im periodischen System auf das Platin folgt, gibt eine sehr schöne Kurve. Verwendet wurden 2 ccm m/100  $\text{AuCl}_3$  + 3 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  bei blanken Platinelektroden. Die Lösung war ca.  $\frac{1}{1}$  n an Salzsäure.

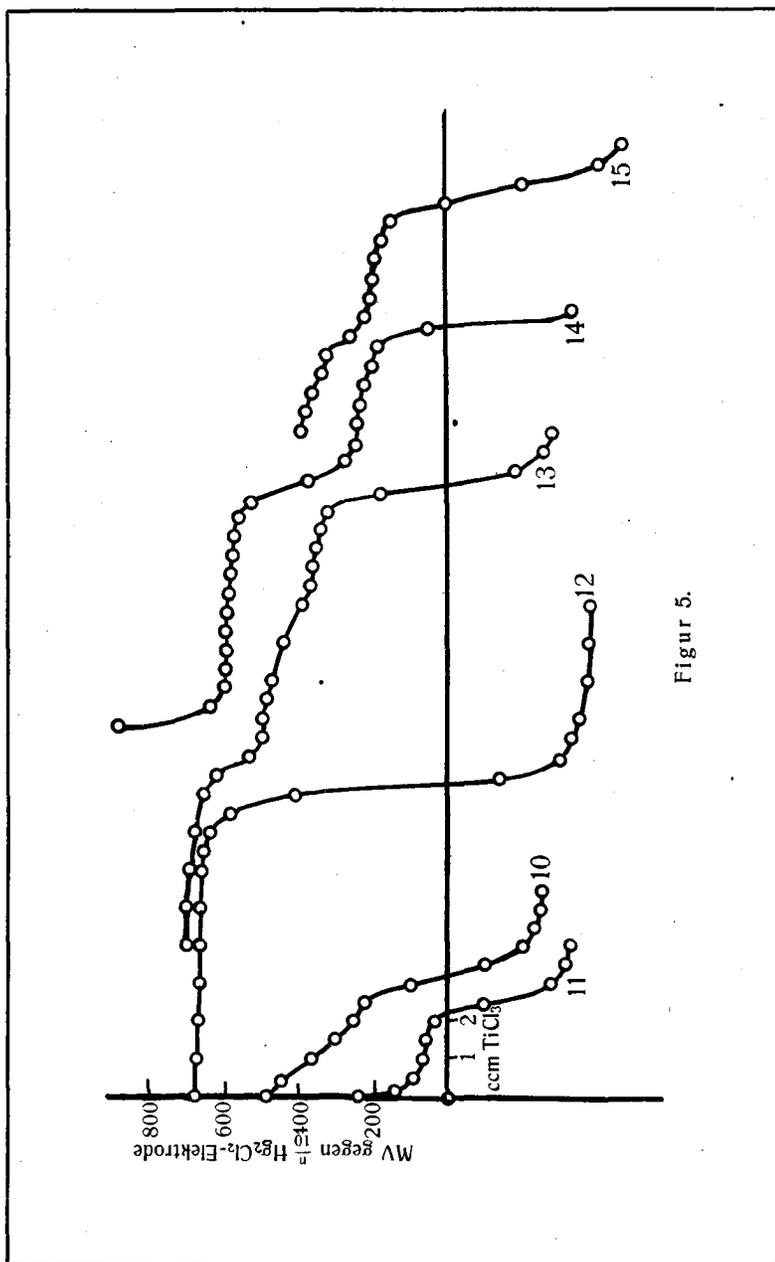
Versuch 13. Bei der Titration von Gold neben Platin können beide Sprünge sehr scharf unterschieden werden. Es wurden je 2 ccm der m/100 Metallösungen verwendet, bei blanker Platinelektrode.

Versuch 14. Noch etwas bessere Kurven erhält man bei der Titration von Gold neben Palladium in Gegenwart von Chlor, wo die Reduktion des überschüssigen Chlors, des Palladiums und des Goldes durch scharfe Sprünge gekennzeichnet ist. Es wurden die entsprechenden Mengen angewendet wie oben. In allen diesen Fällen ist aber die Stöchiometrie nicht befriedigend.

### **Reduktion von Platin in schwach sauren Lösungen mit $\text{TiCl}_3$ .**

Die direkte Reduktion von Platin-Ion zu Metall mit Titanchlorür scheint nach den vorhergehenden Versuchen für eine quantitative Bestimmung des Platins nicht geeignet zu sein. Die Reduktion als solche verläuft zwar glatt und liefert auch gute Kurven, jedoch liegt der Endpunkt nicht an einer stöchiometrisch bestimmten Stelle. Der Grund dafür liegt offenbar an katalytischen Reaktionen, die sich an dem kolloiden Metall abspielen. Da die Reduktionskraft des Titanchlorids mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration zunimmt, wäre zu erwarten, daß in möglichst neutraler Lösung bessere Resultate erzielt würden. Es wurden Titrationsen ausgeführt unter Zugabe von Natriumzitat. Dadurch wird die Azidität vermindert und durch die Zitronensäure, die ein sehr starker Komplexbildner ist, das entstehende Titani-Ion gebunden und so ein Ausfallen von Titansäure verhindert.

Versuch 15. 2 ccm  $\text{PtCl}_4$  m/100 + 1 g Na-Zitrat (sek.) + 3 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  wurden bei  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $60^\circ$  mit Titanchlorür titriert.



Figur 5.

Bemerkenswert ist, daß bei diesen Versuchen die Reduktion zu Plato-Ion aus der Kurve ersichtlich ist. Es findet in der ersten Hälfte ein ziemlich rascher Abfall des Potentials statt, während welchem die Einstellung unscharf ist. Dann wird die Einstellung prompter, und das Potential bleibt konstant bis zum endgültigen Reduktionssprung. Der angedeutete Sprung für das Plato-Ion liegt aber nicht in der Mitte zwischen Anfang und Reduktion und verschiebt sich auch bei verschiedenen Temperaturen. Auch hier scheinen katalytische Einflüsse die Lage des Endpunktes zu beeinflussen.

#### Abhängigkeit der Titrationskurven von der Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine Untersuchung der Potentiale in bezug auf ihre zeitliche Konstanz läßt ähnliche Schlüsse zu. Um von dem zeitlichen Verlauf der Potentiale eine Vorstellung zu erhalten, wurde die Platinzitratlösung von Versuch 15 auf einmal mit 3 ccm  $\text{TiCl}_3$  versetzt, das ist die Menge Titan, die bei der Titration ausgereicht hatte, um die Hälfte des Platins zu reduzieren, d. h. den Platosprung zu erzeugen. Die Lösung wurde dann längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen und von Zeit zu Zeit das Potential gemessen. Es wurden dabei folgende Werte erhalten:

Zeit	Millivolt
0	357
(Zusatz von $\text{TiCl}_3$ )	
0,1 Stunde	310
1 Stunde	129
1 Stunde 50 Minuten	104
2 Stunden 50 Minuten	94
5 Stunden 7 Minuten	77
6 Stunden 25 Minuten	72
7 Stunden 30 Minuten	70

Es zeigt sich, daß das Potential im Verlaufe einiger Stunden langsam sinkt, um dann einen konstanten Wert anzunehmen.

Die in den Kurven enthaltenen Potentiale sind also noch lange nicht eingestellt (die Ablesungen bei den Titrationsen erfolgen nach ca. 15—20 Minuten), wodurch auch die schlechte Stöchiometrie und Reproduzierbarkeit erklärt wird. Die endgültige Einstellung würde jeweils mehrere Stunden erfordern. Wird eine in der Hälfte unterbrochene Titration nach mehrstündigem Stehen zu Ende geführt, so wird insgesamt etwa 10% Titan weniger verbraucht als wenn die Titration fortlaufend ausgeführt wurde.

### **3. Titration des Platins auf acidimetrischem Wege.**

Kocht man eine Platinlösung mit konzentrierter Lauge, so findet eine leichte Aufhellung statt, es bildet sich etwas Platinhydroxyd, das im Überschuß der Lauge gelöst bleibt. Es wäre denkbar, daß die Hydroxylgruppen durch das Platin so fest gebunden würden, daß sie beim nachherigen Behandeln mit verdünnter Säure nicht mehr ersetzt würden, so daß aus dem Verbrauch der Lauge das Platin bestimmt werden könnte. Es wurden 2 ccm n/100 Platinchloridlösung mit 5 ccm n/10 Kalilauge eine halbe Stunde im eingeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbad erhitzt und nachher die Lauge mit n/10 Schwefelsäure zurücktitriert. Es zeigte sich aber, daß alle Lauge wieder zurücktitriert wurde, an der Kurve waren keine Sprünge, die den an das Platin gebundenen Hydroxylgruppen entsprechen würden, zu sehen. Die Kurve war vollständig identisch mit derjenigen, die mit der Kalilauge und Schwefelsäure ausgeführt wurde. Die Hydroxylgruppen sind also am Platin so leicht gebunden, daß sie durch Säure sofort wieder herausgeholt werden, oder das Alkali hat in dieser Verdünnung gar nicht mit dem Platin reagiert. Nachteilig für eine solche Titration wäre außerdem der Umstand, daß die Lauge in einem unverhältnismäßig großen Überschuß angewendet werden müßte (für die präparative Herstellung von Platinhydroxyd muß bei einer m/100 Pt-Lösung mit 30%iger Kalilauge gearbeitet werden), neben welchem sich der Verbrauch des dem Platin entsprechenden Alkalis nur genau feststellen ließe.

#### 4. Weitere Austauschreaktionen des Platinchloridkomplexes.

Das Platin tritt in seinen Lösungen nicht als einzelnes freies Ion auf, sondern es bildet durch Anlagerung negativer Ionen immer Komplexe, die äußerst beständig sind. Der gewöhnlichste davon ist der Komplex  $\text{PtCl}_4$  ( $\text{PtCl}_6$ )<sup>++</sup>. Es liegt nun die Möglichkeit nahe, daß durch Austausch des Chlors im Chloridkomplex gegen andere Ionen Reaktionen eintreten, die sich elektrometrisch verfolgen lassen und eine Grundlage für die potentiometrische Bestimmung des Platins geben würden.

Am naheliegendsten ist der Ersatz des Chlor-Ions durch andere Halogen-Ionen.

##### a) Bromid

verdrängt das Chlor nur in den schwerlöslichen Chloridkomplexen, die bei intensiver Behandlung in die Bromide übergehen. So wandelt sich z. B. das schwerlösliche  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (gelb) nur bei längerem Kochen mit konzentrierter  $\text{KBr}$ -Lösung in das rote  $\text{K}_2\text{PtBr}_6$  um. In verdünnter Lösung aber läßt sich das Chlor nicht durch Brom verdrängen.

##### b) Jodid

vermag das Chlor rasch aus dem Komplex zu verdrängen. Die Reaktion ist die bekannte Jodidreaktion des Platins. Die tief braunrote Farbe ist wahrscheinlich die Farbe von Platinjodiden, die sich im überschüssigen Jodkalium lösen. Qualitativ ist die Reaktion sehr zuverlässig und verläuft sofort; gleichzeitig findet nach Peterson<sup>1</sup> die Reduktion des 4-wertigen zum 2-wertigen Platin statt. Versucht man aber eine Platinlösung mit einer Jodidlösung direkt zu titrieren, so stellt sich heraus, daß die Reaktion in quantitativer Beziehung gar nicht zu gebrauchen ist. Das Jod vermittelt zwar eine rasche Potentialeinstellung an der Platinsonde, die Potentiale sind aber so unsicher, daß keine

---

<sup>1</sup> H. Peterson, Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 59 (1898).

Kurven erhalten werden können. Der Grund liegt darin, daß der Ersatz aller Chloratome durch Jod nicht sicher erfolgt, offenbar weil die ersten Chloratome sehr rasch ersetzt werden, was der qualitativen Reaktion entspricht, während der Ersatz der letzten sehr schwer erfolgt. Dies geht auch daraus hervor, daß die bei verdünnten Platinlösungen auftretende Braunrotfärbung bei längerem Stehen oder Kochen noch nachdunkelt. Eine Titration dieses Vorganges ist nicht möglich (siehe Kurve 16, erste Hälfte, Seite 57).

### c) Cyanid

weist die gleichen Verhältnisse auf wie Jod. Eine Platinchloridlösung läßt sich durch energisches Behandeln mit Kaliumcyanid entfärben, d. h. es bildet sich Platincyano. Jedoch erfolgt die Reaktion so schwer, daß sich der Eintritt des Cyans nicht zur Titration verwenden läßt (zur vollständigen Entfärbung muß mit einem Überschuß an Kaliumcyanid zirka eine halbe Stunde lang gekocht werden). (Siehe Seite 63, Überschußtitation mit Cyan.)

### d) Thiosulfat

bildet auch Komplexe mit dem Platin und verdrängt das Chlor teilweise aus dem Platinchloridkomplex. Die Reaktion ist in bezug auf Stöchiometrie ebenso unsicher wie diejenige mit Cyanid.

### e) Sulfid.

Die direkte Bildung von Platinsulfid in neutraler Lösung erfolgt viel zu langsam, als daß der Vorgang titriert werden könnte, wie dies z. B. beim Blei möglich ist.

Nach diesen Versuchen erscheint es ausgeschlossen, den Ersatz der Chloratome im Platinchloridkomplex direkt zur Titration zu verwenden, da diese Chloratome zu fest an das Platin gebunden sind, so daß sich diese Austauschreaktionen zu langsam abspielen, um für eine praktische Titration brauchbar zu sein. Sowohl bei den Reaktionen, die nur auf einem einfachen Austausch beruhen, z. B. mit Cyanid, als auch bei den Reaktionen, bei denen

noch gleichzeitig eine teilweise Reduktion eintritt, wie bei der Jodidreaktion, ist es notwendig, mit einem großen Überschuß an Reagens zu arbeiten, der dann zurücktitriert wird, da sonst die Reaktion in kurzer Zeit nicht quantitativ verläuft.

## 5. Titrations ausgehend vom Platinjodid-Komplex.

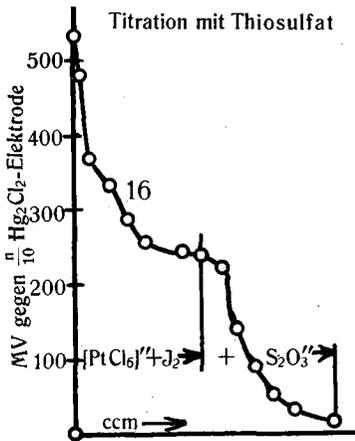
### a) Mit Thiosulfat.

Der aussichtsreichste Platinkomplex für Titrations ist wohl der Jodidkomplex, da er sich am raschesten bildet und das Jod eine rasche Einstellung des Potentials an der Platinsonde vermittelt. Es wurde als erstes die Petersonsche Reaktion<sup>1</sup> auf ihre Eignung zur elektrometrischen Titration untersucht. Sie beruht auf der Titration des Platinjodids mit Thiosulfat. Es wurde in schwach saurer Lösung gearbeitet. Versetzt man die Platinlösung mit einem geringen Überschuß an Jodkali, so tritt wohl die Braunfärbung ein, die beim Zusatz von Thiosulfat über eine hellgelbe Stufe wieder verschwindet, was auch durch einen deutlichen Sprung in der Kurve angezeigt wird; die Lage des Endpunktes ist aber ganz unbrauchbar und unbeständig, und entspricht keinerlei stöchiometrischen Verhältnissen. Die Ursache ist darin zu suchen, daß das Jod-Ion viel schwerer in den Platinchloridkomplex eintritt, als der sichtbare Verlauf der Reaktion vermuten läßt. Titriert man z. B. eine braune Platinjodidlösung, (Gleichung auf Seite 42), die nur einen geringen Überschuß an Jodid enthält, mit Thiosulfat auf farblos und läßt einige Zeit stehen, so tritt wieder langsam eine Braunfärbung auf, infolge erneuter Bildung von Platinjodid aus Chlorid, das noch nicht reagiert hatte. Nach weiterem Zusatz von Thiosulfat tritt wieder Entfärbung ein. Die Lösung bleibt erst nach mehreren Stunden dauernd farblos, d. h. der Ersatz sämtlicher Chloratome dauert längere Zeit.

---

<sup>1</sup> H. Peterson, Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 59 (1898).

Versuch 16. 2 ccm  $\text{PtCl}_4$  m/100 +  $\text{KJ}$  n/50 +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  n/50. Die Kurve zeigt den Potentialverlauf der ganzen Reaktion, gemessen mit Platinsonde- und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Elektrode. Der erste Abfall der Kurve zeigt die Reaktion des Platinchlorids mit dem Jodid an. Das Eintreten der Braunfärbung gibt sich durch ein Konstantwerden des Potentials zu erkennen, es ist aber kein Sprung zu bemerken. Dagegen wird die darauffolgende Entfärbung durch das Thiosulfat durch einen deutlichen Sprung angezeigt, dessen Lage aber von der Konzentration des Thiosulfats und von der Titrationsgeschwindigkeit im weitesten Maße ab-



Figur 6.

hängt. Die Einstellung des Potentials am Endpunkt ist sehr unsicher, was begrifflich wird, wenn man annimmt, daß es sich um eine Reaktion handelt, die bei dieser Jodidkonzentration so langsam vor sich geht, daß sie während einer Titration, auch wenn diese möglichst langsam ausgeführt wird, nicht zu Ende verläuft. Zudem besteht die Möglichkeit, daß das Platin mit dem überschüssigen Thiosulfat Komplexe bildet, wodurch natürlich der stöchiometrische Verlauf des Vorganges ganz unkontrollierbar wird. Gibt man Jodid nicht in stöchiometrischer Menge, sondern im großen Überschuß zu, so verläuft die Reaktion vollständiger, es findet nach der Entfärbung kein Nachdunkeln statt, und die

Kurve zeigt einen schärferen Endpunkt. Es wird jedoch immer etwas mehr Thiosulfat verbraucht als der stöchiometrischen Menge entspricht. Auch ist der Thiosulfatverbrauch schlecht reproduzierbar. Immerhin ist der Endpunkt bei der elektrometrischen Titration wesentlich besser festzustellen als der Farbumschlag von braun über hellgelb nach farblos bei visueller Titration. Die Titrationsen wurden alle in ganz schwach saurer Lösung (Methylorange beinahe neutral) ausgeführt, macht man die Lösung stärker sauer, so daß sie aber doch noch keinen Schwefel abscheidet, wird der Thiosulfatverbrauch noch größer. Die Abhängigkeit von der Kaliumjodidkonzentration wird durch folgende Zusammenstellung illustriert:

PtCl <sub>4</sub> m/100 ccm	KJ g	Anfangsvolum	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> n/50 ccm
3	0,1	5	(2,8)
3	1,0	5	3,1
3	2,0	5	3,3
3	4,0	5	3,75

Der erste Wert hat infolge des langsamen zeitlichen Verlaufs der Reaktion nicht volles Gewicht.

#### Empfindlichkeit.

Die Grenze der Verdünnung dürfte etwa bei einer m/1000 Platinchloridlösung liegen. Verwendet man davon 5 ccm, was etwa einem Milligramm Platin entspricht, so kann dasselbe mit einer Fehlergrenze von  $\pm 0,1$  Milligramm gefunden werden.

#### Gold.

Ganz entsprechende Verhältnisse wurden beim Gold erhalten, mit dem Unterschied, daß vorübergehend Aurojodid ausfällt, das sich aber dann im Thiosulfat wieder löst. Der Verlauf der Kurven, die Empfindlichkeit und die Fehlergrenze sind dieselben wie beim Platin.

Eine Titration von Platin neben Gold zeigt den Sprung für Gold am richtigen Ort, dagegen ist der Sprung für Platin ganz

unscharf und falsch. Es wird beinahe die doppelte theoretische Menge Thiosulfat verbraucht.

### Palladium.

Bei entsprechend ausgeführten Versuchen mit Palladium konnten keine brauchbaren Kurven erhalten werden; offenbar stört hier die teilweise Löslichkeit des Palladojodids in Kaliumjodid.

### b) Mit Cyanid.

Die Versuche mit Thiosulfat lassen erwarten, daß das Platinjodid, welches wesentlich reaktionsfähiger ist als das Chlorid, da es sich um ein Gleichgewicht zwischen Plato- und Plati-Ion handelt, für die Herstellung weiterer Platinkomplexe geeignet ist. Die direkte Bildung des Cyanids aus dem Chlorid, geht, wie schon früher erwähnt, viel zu langsam, um titriert werden zu können. Dagegen wird eine Platinjodidlösung durch Kaliumcyanid rascher entfärbt unter Bildung von Platincyanojodid.

Die Titrations von Platinjodid mit Kaliumcyanid wurden sämtlich im luftdicht verschlossenen Gefäß in einer Atmosphäre von Stickstoff bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Azidität der Lösungen war am Anfang der Titration  $p_H = \text{ca. } 4$ . (Es wurde mit Methylorange neutralisiert.) Die verwendete Kaliumcyanidlösung wurde vor Gebrauch durch Auslüften mit Stickstoff im Vakuum von allfälligem gelöstem Cyanwasserstoff und von Luft befreit.

Versuch 17. Verwendet wurden: 5 ccm  $\text{PtCl}_4$  m/1000 + 2 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 0,4 g KJ. Bei Verfolgung der Entfärbung durch KCN mit einer platinieren Platinsonde ergibt sich eine Kurve, die am Anfang einen sehr unbeständigen Anstieg des Potentials von 132 auf 144 Millivolt zeigt; nachher bleibt das Potential konstant, und es erfolgt, sobald kein Cyanid mehr gebunden wird, ein scharfer Potentialsprung auf 58 Millivolt, der mit dem Farbloswerden der Lösung zusammenfällt. Der Verbrauch an Cyanid ist aber schwankend und schlecht reproduzierbar; auf ein Äquivalent Platin wurden 4,3 bis 5,1 Äquivalente Cyan verbraucht.

m/1000 PtCl <sub>6</sub> ' ccm	KJ g	Volum		Potential		CN'-Ver- brauch auf 1 PtCl <sub>6</sub>
		Anfang ccm	Ende ccm	Anfang	Ende	
5	0,015	15	16,6	208—230	— 60	5,1
5	0,5	10	11,5	117—156	— 7	4,96
5	1,0	5	6,5	87—103	— 0	4,7
(5)	0,05	10	11,5	175—210	— 24	(4,03)
(5)	0,4	7	8,2	132—143	— 20	(4,4)

Die Potentiale sind gemessen gegen eine n/10 Kalomelektrode.

Sieht man von den eingeklammerten Werten ab, so würde sich ergeben, daß bei zunehmender Jodidkonzentration der Cyanidverbrauch abnimmt. Da jedoch bei einigen unter denselben Bedingungen ausgeführten Versuchen auch Zahlen erhalten wurden, die nicht in die Reihe hineinpassen, so ist es wahrscheinlich, daß der Cyanidverbrauch nicht allein von der Jodidkonzentration abhängig ist. Der langsame zeitliche Verlauf, die teilweise Reaktion zu Plato-Ion, und ein eventueller Angriff der platinieren Elektrode sind weitere Faktoren, die einen wechselnden Cyanidverbrauch bedingen.

#### Titration in Gegenwart von wenig Jodid.

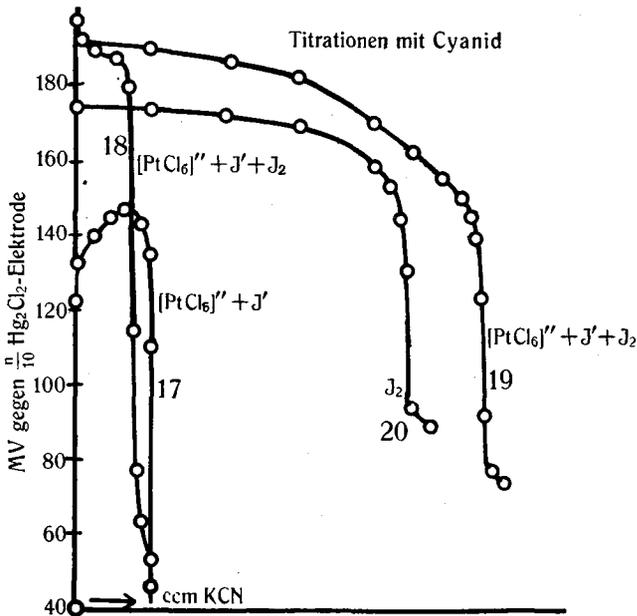
Gibt man sehr wenig Jodid zu (zirka die doppelte bis dreifache stöchiometrische Menge), so wird der Potentialanstieg am Anfang kleiner. Die Reaktion des PtCl<sub>6</sub>-Ions mit dem Jodid allein verläuft aber, wie schon bei den Thiosulfattitrations (Seite 56) beobachtet wurde, bei Gegenwart eines geringen Jodidüberschusses so langsam, daß bei einer Titration unbedingt mit starkem Jodidüberschuß gearbeitet werden muß.

#### Titration in Gegenwart von freiem Jod und Jodid.

Versuch 18 entspricht genau Versuch 17 mit Zusatz von einem Tropfen n/20 Jodlösung. Die Kurve zeigt jetzt einen

normalen Verlauf, der Potentialanstieg am Anfang der Titration ist nicht mehr zu erkennen.

Versuch 19 zeigt dieselbe Titration wie 18, bei Zusatz von 0,4 g Jod. Dabei ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß ein Mehrverbrauch an Cyan-Ion infolge Bildung von Jodcyan aus dem zugesetzten Jod eintritt. Es ist deshalb gleichzeitig der Wirkungswert der Jodlösung gegen die Kaliumcyanidlösung zu bestimmen.



Figur 7.

Versuch 20 zeigt die Bestimmung des Wirkungswertes der Jodlösung allein gegen die Kaliumcyanidlösung. Berechnet man den Cyanionverbrauch, der der Platinchloridlösung entspricht, so kommt man auch hier zu variierenden Resultaten, die eher etwas tiefer sind als bei den Versuchen ohne Zusatz von freiem Jod; auch liegen die Werte hier weniger weit auseinander. Es wurden 4,1—4,8 Äquivalente Cyan auf ein Äquivalent Platin verbraucht.

m/1000 PtCl <sub>6</sub> <sup>''</sup> ccm	KJ g	J <sub>2</sub> g	Volum		Potential		CN <sup>-</sup> -Verbrauch auf 1 Pt
			Anfang ccm	Ende ccm	Anfang	Ende	
5	0,04	Spur	7	8,2	200	63	ca. 3,2
5	0,4	Spur	7	9,4	191	58	ca. 3,5
5	0,1	0,01	6	10	238	85	4,6
5	0,2	0,01	6	10	217	90	4,4
5	0,4	0,02	7	12,5	193	75	4,4
(1 m/100)	0,4	0,02	3	9	194	86	4,4
5	0,1	0,01	6	10	—	—	4,1

Beim letzten Versuch wurde nicht elektrometrisch titriert, sondern das Farbloswerden der Lösung als Endpunkt angenommen. Das Verschwinden des kleinen Anfangspotentials bei einem großen Überschuß an freiem Jod weist darauf hin, daß die durch das Jodid bewirkte Reduktion des Plati-Ions zu Plato-Ion zurückgedrängt wird. Obwohl der Endpunkt auch in einer m/1000 Platinlösung noch sehr scharf ist, konnte ich für den Cyanverbrauch keine konstanten Werte erhalten. In Gegenwart von freiem Jod sind die Schwankungen etwas kleiner, als wenn nur mit Jodid allein titriert wird.

#### Anwendung einer Silbersonde.

Die Verwendung einer Silbersonde, die auf die Cyan-Ionen ansprechen würde, ist nicht möglich, da sich das Platin aus der Platinjodidlösung bei Zusatz von wenig Cyan-Ion auf dem Silber abscheidet. Die Silbersonde zeigt ein beinahe konstantes Potential.

m/1000 PtCl <sub>6</sub> <sup>''</sup> ccm	KJ g	J <sub>2</sub>	Anfangs- volum	Potential	
				Anfang	Ende
5	0,4	—	7	390	400
5	0,4	Spur	7	146	140

## 6. Titration ausgehend vom Platincyanid mit Silber.

Um zu unterscheiden, ob der variable Cyangehalt des Platincyanids bei dessen Herstellung über das Jodid evtl. nur durch die Gegenwart des Jods verursacht wurde, wurde der Platincyanidkomplex allein untersucht. Eine direkte Titration des Platinchloridkomplexes mit Cyan-Ion ist, wie schon früher bemerkt, nicht möglich, da der Eintritt des Cyans viel zu langsam erfolgt. Es wurde die neutrale  $PtCl_6^{2-}$ -Lösung mit einem Überschuß von Kaliumcyanid im eingeschmolzenen Rohr zirka eine Stunde im Wasserbad erhitzt und das nicht verbrauchte Cyanid mit  $n/100$  Silbernitrat zurücktitriert. Gleichzeitig wurde in derselben Weise in einem Röhrchen dieselbe Menge Kaliumcyanidlösung für sich erhitzt und nachher wie die Platincyanidlösung mit Silbernitrat titriert, so daß der Cyanidverbrauch des  $PtCl_6^{2-}$  sich unabhängig vom Gehalt der Kaliumcyanidlösung aus der Differenz der verbrauchten Mengen Silbernitrat ergab. Die Titration des überschüssigen Cyanids geschah unter Anwendung einer Silber-sonde, oder nach Gay-Lussac, indem das Auftreten einer Trübung durch Silbercyanid als Endpunkt angenommen wurde. Es wurden auch Versuche gemacht, bei denen etwas Jodid als Indikator zugesetzt wurde. Nach allen drei Methoden wurden identische Resultate erhalten. Es konnte daher ohne Bedenken mit der Silber-sonde titriert werden. Ich konnte aber auch hier kein Platincyanid herstellen, dessen Cyangehalt einer einfachen stöchiometrischen Formel entsprach.

PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	Potential		Cyanverbrauch auf 1 PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	
	Anfang	Ende		
5 ccm m/1000	1 Stunde Kochen	560	65	4,8
1 ccm m/100		562	60	4,6
5 ccm m/1000		578	40	4,2
5 ccm m/1000	1 Minute	615	25	1,6 Zimmertemperatur
5 ccm m/1000	5 Stunden	600	42	2,0 Zimmertemperatur

Die beiden letzten in obiger Tabelle angegebenen Versuche zeigen, daß bei Zimmertemperatur selbst bei fünfständigem Stehen nur sehr wenig Cyan-Ion in den Komplex eindringt. Das Anfangsvolum in obigen Versuchen war immer 10 ccm.

### Palladiumcyanide.

Nach genau derselben Methode wurden Versuche mit Palladium ausgeführt. Wie schon im qualitativen Teil angegeben ist, läßt sich das schwerlösliche Palladocyanid nur mit Mercuricyanid ausfällen, da das Palladocyanid sich in einem Überschuß von Cyan-Ion löst, wahrscheinlich unter Bildung eines komplexen Palladocyanids  $K_2Pd(CN)_4$ , entsprechend dem löslichen Silber-salz  $KAg(CN)_2$ . Versuche mit einer Palladolösung,  $Na_2PdCl_4$ , die einen Cyanidverbrauch von 3,8 und 4,16 Äquivalenten Cyan auf ein Äquivalent Pallado-Ion ergeben, deuten daraufhin, daß ein komplexes Palladocyanid gebildet wird.

Angewendet	Volum		Potential		Cyanverbrauch auf 1 Pd
	Anfang ccm	Ende ccm	Anfang	Ende	
2 ccm m/100 Pd <sup>''</sup>	7	8,8	597	41	3,8
4 ccm m/100 Pd <sup>''</sup>	9	12,5	636	54	4,16
5 ccm m/100 Pd <sup>'''</sup>	10	13,5	635	57	5,3
5 ccm m/100 Pd <sup>''''</sup>	10	13,1	565	57	5,0

Die beiden letzten Versuche mit einer Palladilösung ergeben einen größeren Cyanidverbrauch. Jedoch sind diese Zahlen nicht sehr zuverlässig, da die Palladilösung für diesen Zweck nur durch Auflösen des festen Salzes  $PdCl_4$  hergestellt werden kann und man mit einer Reduktion zu Pallado-Ion rechnen muß.

Für die Beständigkeit eines komplexen Kalium-Palladiumcyanids spricht auch folgender qualitativer Versuch: Gibt man zu einer Suspension von  $Pd(CN)_2$  Kaliumcyanid bis das Palladocyanid eben gelöst ist, so wird auf Zusatz einer Suspension von Jod-silber dieses erst gelöst, wenn ein erneuter Zusatz von Kalium-

cyanid gemacht worden ist; es wird also Kaliumcyanid vom Palladocyanid verbraucht.

Beim 4-wertigen Platin, daß als  $\text{PtCl}_6$  vorliegt, wäre zu erwarten, daß auf ein Äquivalent Platin sechs Äquivalente Cyan verbraucht würden. Die Versuche zeigen aber, daß auf ein Platin nur vier bis fünf Äquivalente Cyan verbraucht werden. Daß also ein Komplex  $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{CN}_4 \end{smallmatrix}\right)''$  oder  $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{CN}_5 \end{smallmatrix}\right)''$  entstehen muß. Das Chlor-Ion ist so fest an das Platin gebunden, daß es durch Cyan-Ion nur schwer verdrängt wird. Dies entspricht den Verhältnissen, wie sie schon beim Ersatz des Chlor-Ions durch Hydroxyl-Ion gefunden wurden, wo auch Komplexe von analoger Zusammensetzung entstehen:  $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{OH}_4 \end{smallmatrix}\right]; \left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH}_5 \end{smallmatrix}\right]$ .

Wegen der Unbeständigkeit des Palladi-Ions haben Versuche mit Palladi-Ions nicht volles Gewicht, aber der gefundene Cyanverbrauch von zirka fünf Äquivalenten Cyan-Ions auf ein Äquivalent Palladi-Ion deutet auch hier auf entsprechende Verhältnisse wie beim Platin.

Die Tendenz beständige Chloridkomplexe zu bilden, die alle Platinmetalle auszeichnet, ist beim 2-wertigen Palladium am schwächsten. Das Palladium bildet einen Übergang zwischen den typischen Platinmetallen und den übrigen Metallen der achten Gruppe, der sich auch in den übrigen Eigenschaften des Platins äußert, z. B. leichte Löslichkeit des Metalls in Säuren, unlösliches Jodid und Cyanid, Beständigkeit der 2-wertigen Stufe.

Es war deshalb zu erwarten, daß auch die komplexen Cyanide zwischen denen von Nickel und Kobalt einerseits, und Silber andererseits stehen. Die Versuche zeigen, daß ein  $\text{Pd}(\text{CN})_4$  existieren muß, das dem  $\text{Ni}(\text{CN})_4$ ,  $\text{Co}(\text{CN})_5$  und  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  entspricht.

Die schwankende Stöchiometrie erklärt sich auch hier durch die reaktionshemmende Wirkung der komplex gebundenen Chlor-Ionen.

Die unsichere Stöchiometrie bei den  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Cyaniden ist weiter bedingt durch das Gleichgewicht zwischen der 2- und 4-wertigen Stufe. Schon bei den Kobaltcyaniden treten Störungen auf, infolge Reduktion zu Kobalto-Ion und Oxydation von Cyan-Ion, die beim Platin in verstärktem Maße zu erwarten sind.

## 7. Versuche zur Herstellung freier Platin-Ionen.

Die große Reaktionsträgheit des Platins in allen bisherigen Versuchen und damit die ungenaue Stöchiometrie ist darauf zurückzuführen, daß das Platin nicht als freies Ion vorliegt, sondern als komplexes Anion  $\text{PtCl}_6^-$ . Weil das Chlor aber sehr fest an das Platin gebunden ist, ist die Beständigkeit dieses Komplexes sehr groß, so daß es verständlich erscheint, daß die Reaktionen des Platins in diesem Komplex unsicher werden. Dasselbe ist auch von den anderen Platinmetallen zu sagen. Wenn es gelingen würde, in einer Lösung, die keine Chlor-Ionen enthält, freie Platin-Ionen herzustellen, so würden sich damit die Reaktionen des Platins viel exakter ausführen lassen. Ein sehr geeignetes Anion dieser Art wäre das Perchlorat. Es wurde versucht eine Lösung von Platinperchlorat herzustellen, indem man das nach Martin (l. c.) hergestellte Platinhydroxyd in Perchlorsäure löste. Das frisch hergestellte Platinhydroxyd löst sich in der Tat sehr gut in konzentrierter (20% iger) Perchlorsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die eine Lösung von Platinperchlorat ist. Diese Lösung ist aber nicht zu gebrauchen, da das Platinperchlorat sehr stark hydrolysiert. Schon beim Verdünnen mit Wasser, oder beim Neutralisieren der überschüssigen Perchlorsäure fällt das Platinhydroxyd wieder aus. Auch in der konzentrierten Lösung von Perchlorsäure fällt nach mehreren Stunden das Platinhydroxyd wieder aus. Da das Platin in der Analyse zufolge der Aufschließung immer als Chloridkomplex vorliegt, so wäre diese Methode für quantitative Zwecke ohnehin nicht sehr aussichtsreich, da das Platin immer zuerst als Hydroxyd ausgefällt werden müßte, was in verdünnten Lösungen nicht quantitativ geht.

Durch Auflösen des Hydroxyds in Schwefelsäure und in Fluorwasserstoffsäure wurden in entsprechender Weise das Sulfat und das Fluorid hergestellt, jedoch zeigen auch diese Salze dieselbe starke Hydrolysentendenz wie das Perchlorat und scheiden schon nach kurzem Stehen wieder Platinhydroxyd ab.

## 8. Organische Komplexe.

Neben diesen Versuchen freie Platin-Ionen herzustellen, könnte doch daran gedacht werden organische Komplexsalze zur quantitativen Bestimmung des Platins heranzuziehen. In der Literatur sind eine Menge solcher Komplexsalze beschrieben. Es wurden Versuche gemacht mit den von Werner beschriebenen innern Salzen des Acetylacetons; auch einige Alkaloide (z. B. Strychnin, Narkotin) geben schwerlösliche Salze mit Platin. Alle diese organischen Verbindungen bilden sich aber bei den für die analytische Chemie in Betracht kommenden Verdünnungen so langsam und mit so unsicherer Stöchiometrie, daß ihre Verwendung zur quantitativen Bestimmung und zur Titration nicht aussichtsreich erscheint.

Dasselbe gilt auch für die Bildung von Lacken, wie es z. B. mit Alizarin versucht worden ist.

## 9. Übersicht über die Methoden der quantitativen Analyse der Platinmetalle.

Für die quantitative Trennung der Platinmetalle bestehen eine ganze Reihe von verschiedenen Methoden, von denen die wesentlichsten in ihren Grundprinzipien durch die umstehende Tabelle dargestellt sind. Es ist auffallend, wie wenig sich auf diesem Gebiet prinzipiell geändert hat.

### a) Der Aufschluß der Platinmetalle.

Eine Hauptschwierigkeit bei der Behandlung der Platinmetalle ist die quantitative Auflösung derselben. Diese ist besonders schwierig, wenn die Platinmetalle nicht als pulveriges Gemenge vorliegen, sondern als kompaktes Metall, das gewöhnlich sehr schwerlösliche Legierungen (Osmiridium) enthält, wie sie oft in den Platinerzen vorliegen. Die Befreiung von allfälligen mineralischen Beimengungen (Silikaten) geschieht am besten durch Schmelzen mit Borax oder Borsäure und Aufnehmen des Metalls

	Aufschluß; Verteilung	(OsIr)	Pt
Berzelius 1828	K.-W. KHSO <sub>4</sub>	(OsIr)	K'
Claus 1854	K.-W. KOH + $\begin{cases} \text{NaNO}_3 \\ \text{KClO}_3 \end{cases}$	(OsIr)	NH <sub>4</sub>
Sainte-Claire-Deville und Debray 1859	K.-W. Ag Zn	BaO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub>
Sainte-Claire-Deville und Stas 1878	K.-W. Pb KHSO <sub>4</sub> KOH + KNO <sub>3</sub>	(OsIr)	NH <sub>4</sub>
Leidié 1900	NaCl + Cl <sub>2</sub>	NaCl + Cl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub>
Mylius und Mazzucchelli 1914	K.-W. NaNO <sub>3</sub>	(OsIr)	NH <sub>4</sub>
Duparc 1919	K.-W. Ag	(OsIr)	NH <sub>4</sub>
Wöhler 1925	NO <sub>2</sub> Bi K.-W.	—	NH <sub>4</sub>
Lunde 1927	K.-W. Borsäure Perlen	—	Pt

Es bedeuten: K.-W. = Königswasser. (OsIr) = Osmiridium. Wo in

Pd	Rh	Ir	Os	Ru	Einwage
C N'	KHSO <sub>4</sub> Metall	K.-W. K'	K.-W. Destillat.	—	2 g
C N'	Metall	NH <sub>4</sub> '	—	NH <sub>4</sub> '	?
HNO <sub>3</sub> Pd	Rh	NH <sub>4</sub> Ir	K.-W.	—	2 g
C N'	Ameisen- säure Rh	Ir	—	Cl <sub>2</sub> -Destillat.	?
C N'	NO <sub>2</sub> '	NH <sub>4</sub> Ir	Cl <sub>2</sub> -Destillat.	Cl <sub>2</sub> -Destillat. + HCl	?
J' C N'	Rh	Ir	—	NaNO <sub>3</sub>	1 g
Dimethyl- glyoxim	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konzentriert	Ir	—	—	10 g
Pd	Bi	Ir	NO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	?
Pd	—	—	—	—	1 mg

dieser Tabelle das Symbol steht, ist das betreffende Metall gewogen worden.

in Silber, wobei aber zu beachten ist, daß bei der Auflösung des Silberregulus in Salpetersäure Verluste an Osmium und Ruthenium durch Abdestillieren ihrer Oxyde auftreten können.

#### Verteilung des Metalls.

Für die weitere Behandlung ist es wesentlich die Metalle in möglichst fein verteilter Form vorhanden zu haben, da sonst der Angriff zulange geht. Bei der großen Härte der Metalle und ihrer Legierungen ist ein Pulverisieren derselben aussichtslos. Als bestes Mittel zum Verteilen der Platinmetalle, sowie auch zum Aufspalten von allfälligen Legierungen wurde das Zusammenschmelzen mit zirka der zehnfachen Menge Zink erkannt, was auch schon von St. Claire-Deville angewendet wird. Um eine Verflüchtigung, sowie eine zu starke Oxydation des Zinks zu vermeiden, was beim Arbeiten mit kleinen Mengen zu großen Fehlern führen würde, wurde in unsern Versuchen die Schmelze unter Luftabschluß im geschmolzenen NaCl-KCl ausgeführt. Nach dem Auflösen des Zinks bleiben die Metalle als fein verteilter Schwamm zurück, der, wie schon St. Claire-Deville und Debray angeben, sehr reaktionsfähig sein kann, so daß schon bei niederer Temperatur (200°) sich merkliche Mengen Osmium oxydieren können.

#### Lösungsmittel.

Als wichtigstes Lösungsmittel wird von allen Autoren das Königswasser angewendet. Bei der Behandlung mit Königswasser gehen aber die flüchtigen Oxyde von Os und Ru teilweise verloren; zudem löst Königswasser nur Platin und Palladium in kurzer Zeit auf, während Rh nur nach sehr langem Behandeln (tagelanges Kochen) und Ir und Osmiridium nur teilweise aufgelöst werden. Es ist daher nicht zu empfehlen, das Königswasser gleich von Anfang an auf alle Metalle einwirken zu lassen, wie es von den meisten Autoren vorgeschlagen wird, da man doch nur eine teilweise Lösung des gesamten Materials erzielt. Besser ist das Königswasser nur als Lösungsmittel für Platin und Palladium (und für Iridium, wenn dasselbe vorher durch eine

oxydierende Schmelze in das Oxyd übergeführt wurde) zu betrachten und seine Einwirkungsdauer entsprechend abzukürzen.

Für Rhodium wird schon seit Berzelius eine Schmelze von Kaliumpyrosulfat als Lösungsmittel verwendet. Nach Versuchen von Macinney im hiesigen Laboratorium erfordert aber auch diese Schmelze sehr lange Zeit, bis die letzten Reste von Rhodium aufgelöst sind (10—20 Stunden), wobei dann auch noch etwas Pd, Ru, Ir mit in Lösung gehen. Duparc schließt das Rhodium mit konzentrierter Schwefelsäure auf, was aber ebenso lange dauert. Nach unsern Versuchen läßt sich Rhodium rasch und quantitativ in Lösung bringen (zirka eine Stunde) bei Anwendung einer Schmelze von gleichen Teilen K-Pyrosulfat und Kochsalz, in die man Chlor einleitet.

Iridium. Zur Auflösung des Iridiums wurden schon von allen Autoren alkalische oxydierende Schmelzen vorgeschlagen, die das Iridium in lösliches Oxyd überführen. Schon Claus verwendet eine Schmelze von KOH und  $\text{KNO}_3$  und empfiehlt eine Schmelze von KOH und  $\text{KClO}_3$ . Nach Versuchen von Goldfeld im hiesigen Laboratorium ist eine Schmelze von Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorat das beste Mittel zur Auflösung von Iridium. Das Iridium wird in einer halben Stunde quantitativ in lösliches Oxyd übergeführt. Um zu vermeiden, daß sich die schwerlöslichen Kalisalze bilden, läßt sich die Schmelze auch mit den entsprechenden Natriumsalzen ausführen, geht aber dann etwas länger.

Osmiridium wird von St.-Claire-Deville und Debray durch Schmelzen mit Bariumsuperoxyd aufgeschlossen. Auch hier läßt sich nach vorhergehenden Verteilen des Metalles in Zink mit Vorteil die Chloratschmelze anwenden.

Osmium und Ruthenium werden meist durch starke Oxydationsmittel ( $\text{Cl}_2$ , Königswasser,  $\text{O}_2$ ) in die flüchtigen Oxyde übergeführt. Dabei geht man entweder direkt von den Metallen aus oder man verwendet eine Auflösung ihrer alkalischen Schmelze. Neu ist die Methode von Wöhler, die das Osmium mit Stickstoffdioxyd bei  $275^\circ$  in das Tetroxyd überführt und die sich auch im hiesigen Laboratorium bewährt hat.

Erhitzen der Metalle mit Natriumchlorid im Chlorstrom wird von Leidié angegeben. Die Methode ist aber für quantitative Zwecke nicht geeignet, da nur Platin und Palladium rasch und quantitativ angegriffen werden, während andererseits Verluste durch flüchtige Oxyde (Os, Ru) und Chloride (Pt, Ir) eintreten können.

Aus dem vorigen geht hervor, daß es kein Lösungsmittel gibt, das alle Platinmetalle rasch und quantitativ löst; ebenso ist es nicht möglich ein Lösungsmittel zu finden, welches nur einzelne Platinmetalle mit Sicherheit löst. Für eine quantitative Analyse, die mit möglichst wenig Substanz ausgeführt werden soll, wird man also nacheinander für jedes Metall ein spezielles Lösungsmittel anwenden müssen, um rasch zum Ziel zu kommen, z. B. in der folgenden Art:

Osmium und Ruthenium: Destillation der Oxyde.

Iridium: Chloratschmelze.

Platin, Palladium, Iridiumoxyd: Königswasser.

Rhodium: Chlorid — Pyrosulfat — Schmelze im Chlorstrom.

### **b) Vergleich der einzelnen Methoden.**

Die älteste Methode zur Analyse von Platinerzen stammt von Berzelius<sup>1</sup>. Sie unterscheidet sich von den andern darin, daß er das Platin nicht mit Ammonium, sondern mit Kalium fällt. Ruthenium wird aber nach dieser Methode nicht bestimmt. Als Aufschlußmittel verwendet Berzelius Königswasser und die Bisulfatschmelze für Rhodium. Beim Aufschluß mit Königswasser fängt Berzelius das überdestillierende Osmiumtetroxyd auf, was von den meisten andern Autoren nicht beschrieben wird.

Die Claus'sche Methode<sup>2</sup> ist eine Vervollkommnung der der Berzelius'schen. Neu kommt hinzu die Bestimmung des Rutheniums mit Ammoniak, was aber nicht empfohlen werden kann. Ein Fortschritt liegt in der Anwendung der rasch arbeitenden

<sup>1</sup> Berzelius, Poggend. Ann. d. Phys. u. Chem. **13**, 553 (1828).

<sup>2</sup> Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat (1855).

oxydierenden Schmelzen:  $\text{KOH} + \text{KNO}_3$  oder  $\text{KClO}_3$ . Beide Autoren gehen nicht näher auf die Behandlung der unlöslichen Osmiridiumverbindungen ein. Diese werden in der Methode von St.-Claire-Deville und Debray<sup>1</sup> mit Bariumsuperoxyd aufgeschlossen. Es wird hier auch das Aufnehmen der Platinmetalle in Silber und Blei erwähnt. Auf die Behandlung des Rutheniums, und namentlich auf die Trennung von Ruthenium und Osmium wird auch hier nicht eingegangen.

Wohl die exakteste aber zugleich auch die zeitraubendste Methode ist die vom „Comité international des poids et mesures“ verwendete Methode von St.-Claire-Deville und Stas<sup>2</sup>. Sie stellt gewissermaßen eine Vereinigung aller bisherigen Methoden dar, ist aber für die praktische Anwendung zu umständlich. Neu ist hier die Anwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel für Rhodium. Die Bestimmung des Osmiums ist nicht sehr exakt beschrieben.

Leidié<sup>3</sup> führt den Aufschluß mit Natriumchlorid und Chlor ein, der aber nicht sehr empfehlenswert ist für quantitative Zwecke. Dagegen verwendet Leidié zum ersten Male die komplexen Nitrite, wodurch sich namentlich Rhodium gut bestimmen läßt. Die Trennung von Osmium- und Rutheniumtetroxyd, die Leidié angibt, und die auf der Reduktion des  $\text{OsO}_4$  durch Salzsäure beruht, ist nicht sehr zuverlässig. Leidié bestimmt auch das Osmiridium durch den Chlor-Kochsalzaufschluß.

Der Gang von Mylius und Mazzucchelli<sup>4</sup> ist wieder eine Zusammenfassung der bisherigen Erfahrungen. Es wird zum ersten Male zur Bestimmung des Palladiums das  $\text{PdJ}_2$  verwendet. Auf die Behandlung der unlöslichen Platinlegierungen gehen diese Autoren auch nicht ein. Die Analyse läßt sich aber mit ziemlich wenig Substanz (ca. 1 g) ausführen. Beachtung verdienen auch die Arbeiten derselben Autoren zur Analyse von Handels-Platin.

<sup>1</sup> St.-Claire-Deville und Debray, *Ann. de Chim. et de Phys.* III, 439 (1859).

<sup>2</sup> St.-Claire-Deville und Stas, *Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures* (1878).

<sup>3</sup> Leidié, *Comptes rendus*, Paris, CXXXI, 188 (1900).

<sup>4</sup> Mylius und Mazzucchelli, *Zeitschr. f. anorg. Ch.* **89**, 1 (1914).

Einen Analysengang, der sehr genaue Resultate erwarten läßt, beschreibt Duparc<sup>1</sup>; die Ausführung ist aber sehr zeitraubend und umständlich. Neu ist hier die Verwendung des Dimethylglyoxims zur Fällung des Palladiums; die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure zum Aufschluß des Rhodiums ist sehr zeitraubend; auch wird der Aufschluß der unlöslichen Osmiridiumlegierungen vermißt. Zudem verlangt Duparc eine sehr große Menge von Ausgangsmaterial (ca. 10 g).

Wesentliche Neuerungen bietet der Gang von L. Wöhler<sup>2</sup>, der als erster eine genaue Trennung des Osmiums vom Ruthenium beschreibt, durch Destillation des Osmiumtetroxyds mit Stickstoffdioxid, was nach unsern Erfahrungen sehr zu empfehlen ist. Neu ist auch die von Wöhler beschriebene Legierung des Rhodiums mit Wismut, die das Rhodium in salpetersäurelösliche Form überführt.

Die von G. Lunde<sup>3</sup> angefangenen Arbeiten führen über zur modernen Mikroanalyse, die mit Einwagen von einigen Milligramm arbeitet. Lunde versucht die allgemeinen dokimastischen Methoden auf die Mikroanalyse zu übertragen. Bis jetzt ist die Methode aber erst für einige Platinmetalle ausgearbeitet.

## 10. Beispiel einer quantitativen Analyse eines Platinerzes.

Die folgende Analyse wurde mit Einwagen von 0,1 g gemacht. Die Wägungen wurden auf einer vom eidgenössischen Gold- und Silberamt zur Verfügung gestellten Goldwage ausgeführt, die gestattete mit einer Fehlergrenze von  $\pm 0,015$  mg zu wägen. Das Platinerz lag in Form von sehr harten metallischen Körnern vor, die eine sehr hohe Dichte aufwiesen. Die Dichte wurde in Wasser und Quecksilber bestimmt zu 21,8. Das Erz war in Königswasser praktisch unlöslich. Durch sehr langes wieder-

<sup>1</sup> Duparc, *Helv. Chim. Acta* **2**, 324 (1919).

<sup>2</sup> L. Wöhler und L. Metz, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **149**, 297 (1925).

<sup>3</sup> G. Lunde, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **172**, 167 und **161**, 1 (1927).

holtes Schmelzen (jeweils etwa 10 Stunden) mit KOH und NaNO<sub>3</sub> konnte es in Lösung gebracht werden, jedoch traten dabei Verluste an Osmium und Ruthenium auf. Es handelte sich also zuerst darum, das Erz in eine fein verteilte Form überzuführen. Dies geschah durch Zusammenschmelzen des Erzes mit etwa 2 g Zink. Damit keine Oxydation eintrat, wurde das Zink in einer Schmelze von gleichen Teilen NaCl und KCl geschmolzen. Das Erz wurde in dünnes Zinkblech eingewickelt und dann in einen Tiegel aus unglasiertem Porzellan gebracht, der die NaCl-KCl-Schmelze enthielt. Das Schmelzen dauerte zirka eine halbe Stunde unter beständigem Umschwenken des Tiegels. Die Temperatur soll möglichst nahe an dem Siedepunkt des Zinks gehalten werden. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser aufgelöst und der Zinnkregulus mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Die Edelmetalle bleiben als fein verteiltes Pulver zurück, sind noch gröbere Stücke anwesend, so müssen dieselben nochmals in derselben Weise aufgeschlossen werden. Ist Palladium vorhanden, so würde dies evtl. beim Behandeln mit konzentrierter HCl in Lösung gehen und könnte in der Lösung durch Reduktion mit metallischem Zink oder mit Formiat bestimmt werden. Aus dem fein verteilten Material wird nun zuerst nach Wöhler und Metz mit NO<sub>2</sub> das Osmium als Tetroxyd herausdestilliert. Die Destillation wurde in dem in Figur 2 (Seite 39) dargestellten Apparat ausgeführt. Das Rundkölbchen enthielt flüssiges NO<sub>2</sub>, das durch Destillation aus Bleinitrat hergestellt worden war. Durch gelindes Erwärmen konnte ein regelmäßiger Strom von NO<sub>2</sub> erzeugt werden (Schmelzpunkt des NO<sub>2</sub>: 22°). Das Metallgemisch befand sich in dem gewogenen Röhrchen, so daß nach dem Versuch auch aus dem Gewichtsverlust das Osmium bestimmt werden konnte. Als Absorptionsflüssigkeit diente 10 % Natronlauge. Das Destillierkölbchen befand sich in einem Metallbad, das auf 300° gehalten wurde. Die Destillation des Osmiums verläuft rasch. Die Natronlauge wird schon durch Spuren von OsO<sub>4</sub> intensiv braun gefärbt. Es ist darauf zu achten, daß nicht alle Lauge im Absorptionsrohr verbraucht wird, was durch eine Braunfärbung der Lauge im zweiten Absorptionsgefäß angezeigt würde. Nach etwa 10 Minuten wechselt man die Lauge im ersten Absorptionsrohr,

um sich von der Vollständigkeit der Destillation zu überzeugen. Die Bestimmung des Osmiums aus dem alkalischen Destillat wurde auf verschiedene Art versucht. Am besten gelingt die Bestimmung als Metall wie folgt: Die alkalische Lösung wird in ein gewogenes kleines Reagenzglas aus schwerschmelzbarem Glas übergeführt. Zu der Lösung wird unter Durchleiten von Stickstoff auf dem Wasserbade ein Überschuß von reinem elektrolytischem Zink zugegeben. Die Lösung darf nicht zu stark alkalisch sein, da sonst das Osmium als kolloides Oxyd gelöst bleibt. Aus demselben Grunde ist es ratsam, daß am Schlusse der Reduktion noch etwas ungelöstes Zink vorhanden ist. Das Röhrchen wird nun zentrifugiert und die überstehende Lösung sorgfältig mit einer Kapillare abgesaugt. Der Niederschlag ( $\text{Os} + \text{Zn}$ ) wird nun weiter durch Zentrifugieren mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Dann werden evtl. vorhandene Oxyde im Wasserstoffstrom bei schwacher Rotglut zu Metall reduziert. Das durch die Natronlauge ungelöste Zink wird nun mit konzentrierter Salzsäure herausgelöst, das Osmium zentrifugiert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und gewogen. Die übrigen Metalle, die bei der Destillation zurückbleiben, werden im Silbertiegel zirka eine halbe Stunde lang mit einer Mischung von gleichen Teilen  $\text{NaOH}$  und  $\text{NaNO}_3$  geschmolzen, wodurch Ruthenium in Ruthenat  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  übergeführt (und etwas Iridium zum Oxyd oxydiert wird). Die Schmelze wird in eine flache Porzellanschale ausgegossen, zerkleinert und rasch in möglichst wenig Wasser gelöst. Die Lösung wird in das Destillationskölbchen gebracht (das nur wenig gefüllt sein darf, da das Gemisch bei der Destillation heftig schäumt und zu Übersteigen neigt). Das Ruthenium wird dann in einem lebhaften Chlorstrom bei Wasserbadtemperatur überdestilliert. Als Absorptionsflüssigkeit dient eine 35 %ige Natronlauge. Die Destillation des Rutheniums verläuft langsamer als die des Osmiums (zirka eine halbe Stunde); es ist nötig, die Natronlauge in der Vorlage einigemal zu wechseln. Das alkalische Destillat wird mit elektrolytischem Zink versetzt und gekocht, bis die Lösung farblos ist. Da immer noch die Möglichkeit besteht, daß das Metall oxyd- und zinkhaltig ist, wird es im Wasserstoffstrom reduziert und mit Salzsäure be-

handelt wie das Osmium. Das zurückbleibende Metallgemisch (Ir, Pt, Pd, Rh) wird nun mit Königswasser behandelt, wobei das Platin in Lösung geht. Dabei löst sich auch noch etwas Iridium, das bei der Nitratschmelze in Oxyd übergeführt worden war. Die Königswasserlösung wird mit HCl eingedampft, und in der neutralen Lösung das Platin mit Rubidium als  $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$  gefällt. Um ein Ausfallen des entsprechenden Iridiums Salzes zu verhindern, wird das Iridium vor der Platinfällung mit Hydroxylaminchlorhydrat zur 3-wertigen Stufe reduziert. Der Niederschlag von  $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$  wird im Mikrogoochtiiegel filtriert, das Komplexsalz durch Glühen zerstört und das zurückbleibende Platin nach dem Auswaschen mit HCl und Wasser gewogen. Das Filtrat von  $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$  enthält Iridium in der 3-wertigen Form. Es wird durch Kochen mit Wasserstoffsperoxyd (30 %) oxydiert, wobei beim Konzentrieren auf dem Wasserbad das schwefellösliche  $\text{IrCl}_6\text{Rb}_2$  ausfällt.

Die Königswasser unlöslichen Metalle sind Iridium und Rhodium. Der Aufschluß der Iridiums geschieht am besten durch Schmelzen mit KOH und  $\text{KClO}_3$ . Die Schmelze wird im Silbertiegel ausgeführt. Man schmilzt zuerst das NaOH und gibt das Chlorat in kleinen Portionen zu, so daß fortwährend eine Sauerstoffentwicklung stattfindet. Die Schmelze, die Iridiumoxyd enthält, wird in Wasser aufgelöst und dann mit Königswasser behandelt. Nach dem Eindampfen mit HCl und Oxydieren mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird das Iridium mit RbCl gefällt. Die beiden Niederschläge des  $\text{Rb}_2\text{IrCl}_6$  werden durch einen Mikrogoochtiiegel filtriert. Der Tiegel wird in einem Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom bis zur Zersetzung des Komplexsalzes (HCl-Entwicklung) erhitzt und das Metall nach gründlichem Waschen gewogen.

Wäre Rhodium zugegen, so wäre es zum Teil noch in den Filtraten von Rubidiumiridiumchlorid, zum Teil noch in dem Rückstand der letzten Schmelze, da es durch die Nitrat- und Chloratschmelze und durch Königswasser nur teilweise gelöst wird. Das Rhodium wird quantitativ in Lösung gebracht (nach Versuchen von Herrn Macinney im hiesigen Laboratorium) durch eine Schmelze von Natriumchlorid und Kaliumpyrosulfat, in die man Chlor einleitet.

In den vereinigten Lösungen kann das Rhodium durch Reduktion mit Zink in saurer Lösung bestimmt werden. Man kann auch das Rhodium durch Fällern mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit als  $K_3Rh(NO_2)_3$  ausfällen, was nach Versuchen von Herrn Firmenich im hiesigen Laboratorium quantitativ verläuft, und den Niederschlag durch Glühen im Wasserstoffstrom in Metall verwandeln.

### III. Eine Methode zur Mikrobestimmung von Gold.

Für die Mikrobestimmung der Platinmetalle lassen sich mit Vorteil nur die gravimetrischen nassen Methoden verwenden, während die Anwendung der dokimastischen Methoden wegen der hohen Schmelzpunkte und der ähnlichen Eigenschaften keine große Aussicht hat. Wesentliche Vorteile dagegen bietet die Übertragung der dokimastischen Methoden auf eine Mikroform bei der Bestimmung von Gold und Silber.

Es handelte sich darum, für die Dauerhaftigkeit von vergoldeten Oberflächen, die nach verschiedenen Methoden hergestellt worden waren, Vergleichswerte zu erhalten. In dem vorliegenden Fall von vergoldeten Uhrschalen ist für die Dauerhaftigkeit die Widerstandskraft gegen Abscheuerung durch Stoff unter gelindem Druck maßgebend. Die Versuche wurden in der Weise gemacht, daß von dem vergoldeten Gegenstand mit einem Stofflappen unter bestimmten Bedingungen eine kleine Menge Gold abgerieben wurde, die dann mikroanalytisch bestimmt wurde. Die Bestimmung des Goldes geschah durch Ausmessen des metallischen Goldkornes, ein Prinzip, das zuerst von Goldschmidt<sup>1</sup> angegeben und neuerdings auch von Haber<sup>2</sup> angewendet wurde zur Bestimmung von Gold in Rheinwasser.

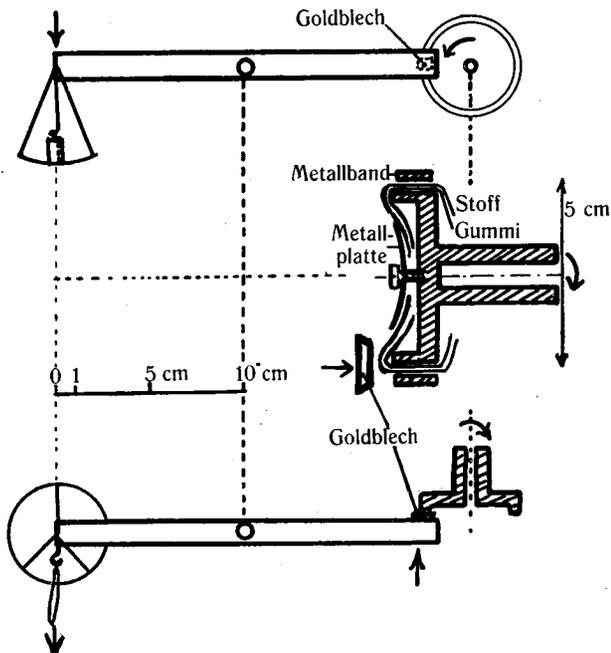
---

<sup>1</sup> V. Goldschmidt, Zeitschr. f. analyt. Chem. **16**, 439, 449 (1877) und **17**, 142 (1878).

<sup>2</sup> F. Haber und J. Jaenicke, Zeitschr. f. anorg. Chem. **147**, 156 (1925).

## 1. Die Abscheuerung

ist von folgenden Faktoren abhängig: 1. von dem scheuernden Material; 2. vom Druck gegen die Oberfläche; 3. von der Geschwindigkeit der reibenden Flächen gegeneinander; 4. von der Friktionskraft, die in den reibenden Flächen auftritt; 5. von der Größe der reibenden Flächen.



Figur 8.

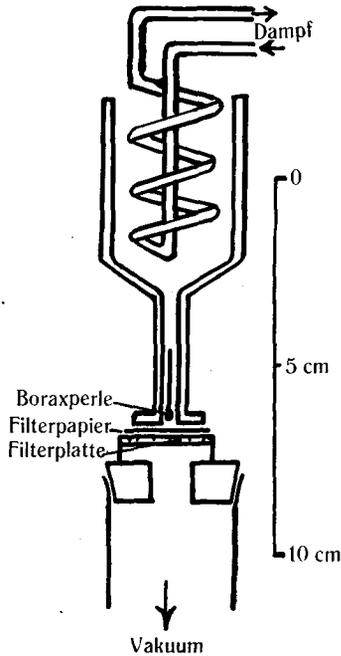
Es wurde der in Figur 8 abgebildete Apparat konstruiert, der gestattet, die obigen Bedingungen mit einfachen Mitteln konstant zu halten. Das zu untersuchende Material wurde an einem Hebel befestigt, der in der Richtung der Reibungskraft und in der Richtung senkrecht zur Oberfläche frei beweglich war. Durch Anhängen von Gewichten am anderen Ende des Hebels konnte die Reibungskraft sowie der Druck senkrecht zur reibenden Fläche gemessen bzw. dosiert werden. Die reibende Oberfläche

wurde durch einen Gleichstrommotor rotiert, dessen Tourenzahl variiert werden konnte. Um die reibende Oberfläche konstant zu halten, wurde der Stoff in Form eines Wulstes straff über den in Figur 8 dargestellten Messingkörper gezogen, der auf der Achse des Motors befestigt war. Die Befestigung des Stoffes geschah außen durch ein elastisches Metallband, das mittels einer Schraube straff um den Messingflansch gelegt werden konnte. Im Innern des Wulstes wurde der Stoff durch eine Metallplatte mit Schraube niedergedrückt. Es entstand so ein ca. 3 mm breiter kreisringförmiger Stoffwulst, dessen Oberfläche konstant war. Um ein gutes Anliegen des Stoffes sowohl auf der Unterlage als auch auf der zu reibenden Fläche zu erzielen, wurde zwischen Stoff und Metall eine Unterlage aus dünnem Gummi gelegt. Von der zu untersuchenden Oberfläche wurde ein Stück von bestimmten Dimensionen verwendet oder es wurde nach dem Versuch die abgeriebene Stelle ausgemessen. Es ist darauf zu achten, daß die Ebene des Kreisringes mit der zu untersuchenden Oberfläche zusammenfällt und daß die Achse des Hebels die Achse des Motors schneidet. Um ein gleichmäßiges Anliegen zu erzielen und um Vibration und Schleudern zu vermeiden ist das Gewicht, das den Hebel gegen den Stoff drückt, mit dem Hebel durch ein Gummiband verbunden. Es wurden Versuche mit Baumwolltuch und mit Wolltuch ausgeführt, es kann aber auch mit Filterpapier oder mit anderem Material abgerieben werden.

## **2. Die Herstellung und Messung des Goldkornes.**

Der Stoffring, auf dem sich das abgeriebene Gold befand, wurde mit konzentrierter Boraxlösung durchtränkt, zusammengefaltet mit der Reibungsfläche nach innen und um das Ende eines Magnesiastäbchens gewickelt. Dann wurde noch etwas festes Borax darauf gestreut, so daß sich beim langsamen Erhitzen eine Boraxperle bildete, während die organische Substanz verbrannte. Am Schluß wird mit einer starken Gebläseflamme erhitzt, so daß das Gold zu einem runden Kern zusammenfließt. Das Verbrennen

dauert ca. 10 Minuten. Obschon das Goldkorn an der Oberfläche der Boraxperle sitzt und unter dem Mikroskop gut sichtbar ist, ist ein Messen des Goldkornes in der Perle infolge der großen Brechung nicht möglich. Zum Auflösen der Perle dient der in Figur 9 dargestellte Apparat, der gestattet, das Goldkorn auf eine kleine Fläche Filterpapier zu bringen. Auf einer porösen Filterplatte, die auf der Unterseite mit dem Vakuum in Verbindung



Figur 9.

steht, liegt das Filterpapier (Hartfilter, wegen der glatten Oberfläche). Um das Suchen des Goldkornes auf eine möglichst kleine Fläche zu beschränken, steht auf dem Filterpapier ein ca. 3 mm weites Glasrohr, das am Ende eine auf der Unterseite plan geschliffene Platte trägt, die mittelst Klammer und Gummiband auf das Filterpapier aufgepreßt wird. Das Glasrohr ist oben zu einem Trichter erweitert, dessen Inhalt durch eine Spirale, durch die Wasserdampf strömt, heiß gehalten wird. Das Magnesia-

stäbchen mit der Boraxperle wird in das Glasrohr gestellt und durch Durchsaugen von heißem Wasser in ca. 10 Minuten aufgelöst. Das Goldkorn befindet sich nun auf dem Filterpapier. Das Filterpapier wird noch feucht auf einen Objektträger gebracht und der Teil, der sich unter der Glasplatte befand, weggeschnitten. Es bleibt nun ein Stück Filterpapier von ca. 5 mm Seitenlänge, auf dem sich das Goldkorn befindet. Das Suchen des Goldkornes geschieht im Mikroskop bei auffallendem Licht. Es muß die ganze Fläche systematisch abgesucht werden, da sich eventuell mehrere Goldkörner bilden können. Damit die Ränder des Goldkornes scharf erscheinen, muß es zur Messung in Canadabalsam eingebettet werden. Man gibt auf das trockene Filterpapier einen Tropfen Canadabalsam, wodurch das Präparat durchsichtig wird und nun im durchfallenden Licht gemessen werden kann. Die Messung geschieht mittels eines Okularmikrometers, das mittels eines Objektivmikrometers geeicht wurde.

Beispiele eines Friktionsversuches an einer vergoldeten  
Uhrschale:

Druck senkrecht zur Oberfläche . . .	50 g
Friktionskraft in der Oberfläche . . .	12 g
Tourenzahl . . . . .	740/min.
Versuchsdauer . . . . .	20 Minuten
Durchmesser des Goldkornes . . . . .	$2,66 \cdot 10^{-2}$ mm
Gewicht des abgeriebenen Goldes . .	$1,9 \cdot 10^{-4}$ mg.

### 3. Berechnung der Fehlergrenze.

Für den ungünstigsten Fall einer kleinen Goldkugel gestaltet sich die Berechnung der Fehlergrenze wie folgt:

Die Kugel habe einen Durchmesser von  $1 \cdot 10^{-2}$  mm.

Im Okularmikrometer kann mit einem Fehler von  $\pm 0,1$  Skalenteil gemessen werden.

Da 100 Teile Okularmikrometer 0,34 mm entsprechen, ist der Fehler der Abmessung im Okularmikrometer:  $\pm 3,4 \cdot 10^{-4}$ .

Das Volum der Kugel ist  $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = d^3 \cdot 0,52359$ .

Das Gewicht der Kugel ist:  $d^3 \cdot 0,52359 \cdot 19,32 = d^3 \cdot 10,692$ , wobei  $d$  der Durchmesser der Kugel sei.

$d'$  sei die Fehlergrenze des Durchmessers  $= \pm 3,4 \cdot 10^{-2}$  mm.

Dann ist die Fehlergrenze für das Gewicht der Kugel:

$$2d^2d' \cdot 10,69 = \pm 1,09 \cdot 10^{-6} \text{ mg,}$$

bei einem Gesamtkugelgewicht von  $1,07 \cdot 10^{-5}$  mg.

Die angegebene Methode bildet ein Mittel zum Vergleich der Dauerhaftigkeit von Vergoldungen ohne Verletzung der Oberfläche.

Es wurden Walzvergoldungen mit elektrolytischen Vergoldungen verglichen. Dabei stellte sich z. B. heraus, daß zum Abreiben einer gleichen Edelmetallmenge bei einer elektrolytischen Vergoldung nur die halbe Kraft notwendig ist wie bei einer durch Aufwalzen hergestellten Vergoldung. (Beispiel: Die Belastung senkrecht zur Oberfläche, die zum Abreiben eines Edelmetallkornes von bestimmter Größe notwendig ist, betrug für elektrolytische Vergoldung 50 g; für Walzvergoldung 100 g.)

Da in unsern Untersuchungen nur die Gesamtmenge des abgeriebenen Edelmetalls interessierte und der Goldgehalt durch die Strichprobe gefunden worden war, wurde von einer weiteren Verarbeitung des Gold-Silberkorns abgesehen. Es ließe sich aber in entsprechender Weise auch die Gold-Silber-Scheidung in Mikroform durchführen, wie sie von Lunde<sup>1</sup> für Gesteinsanalysen vorgeschlagen worden ist.

---

<sup>1</sup> G. Lunde, Zeitschr. f. anorg. Chem. **161**, 1, (1927), und Haber, Zeitschr. f. anorg. Chem. **147**, 167 (1925).

## **Lebenslauf.**

Ich, Max Karl Zürcher von Teufen, wurde am 26. April 1901 in Zürich geboren. Nach Besuch der Primar- und Sekundarschule erwarb ich mir 1920 das Maturitätszeugnis der Industrieschule Zürich. Hierauf trat ich als Studierender in die IV. Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule ein, die ich mit dem Diplom eines Ingenieur-Chemikers 1925 verließ. Seither war ich Assistent am analytischen Laboratorium von Prof. Dr. W. D. Treadwell und habe daneben die vorliegende Promotionsarbeit ausgeführt.