

Alkalität besitzt, dass 10 ccm desselben nahezu 30 ccm Hundertstel-Normalsäure zur Neutralisirung bedürfen.

Um einige Beispiele anzuführen, erwähne ich, dass 100 ccm vom filtrirten Donauwasser, geschöpft am 14. März 1877, 3.3 ccm Zehntel-Salzsäurelösung verbrauchten; am 28. März hat das Donauwasser, bei rapider Steigung, nur 2.2 ccm verbraucht.

Um den Einfluss von Druck und Temperatur auf die Alkalität des Wassers festzustellen, erhitze ich Wasser in einem vollständig gereinigten eisernen Kessel, bis das Manometer successive bis 4 Atmosphären stieg.

100 ccm des ursprünglichen Wassers benöthigten zur vollständigen Neutralisation 7.5 ccm Zehntel-Normalsalzsäure; Alkalität daher 7.5°.

Auf 100° C. erhitzt, fiel die Alkalität auf . . . = 2.9°.

Bei dem Druck von 1 Atm. geschöpfte Probe auf = 1.7°,

- - - - 2 - - - - = 1.0°.

- - - - 3 - - - - = 0.6°,

- - - - 4 - - - - = 0.45°.

Bei 3 Atmosphären färbte sich die Probe mit Alizarin schon etwas violett, ein Zeichen, dass die Kohlensäure des Wassers das metallische Eisen der Kesselwand angriff. Bei 4 Atmosphären war die violette Farbe der Lösung höchst intensiv, wie es nur bei sehr eisenoxydulreichen Mineralwässern beobachtet werden kann.

300. Theodor Wilm: Zur Chemie der Platinmetalle.

(Eingegangen am 12. Juni; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem erlaube ich mir in Kurzem einige Resultate mitzutheilen, welche im Anschluss an eine fabrikmässige Scheidung der Platinerze während einer längeren Arbeit über Platinmetalle und Verarbeitung von Platinrückständen erhalten wurden. — Das Material, welches mir durch besonders günstige Verhältnisse in sehr grossem Maasse zu Gebote stand, bildete das Filtrat, welches nach Ausfällung der weitaus grössten Menge des Platins mit Salmiak, nach dem von v. Schneider¹⁾ stammenden und von ihm in Bunsen's Laboratorium ausgearbeiteten Verfahren der Darstellung von reinem Platin erhalten wird und neben wechselnden Mengen von Platin sämtliche andere Beimengungen des Erzes, oder des in Arbeit genommenen, rohen und alten Platins, der Abfälle u. s. w. enthält.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 261; Zeitschr. f. Chem. 1868, 182; Jahresber. 1867, 314 (854).

Nach den ausgezeichneten Resultaten, welche das genannte Verfahren, das bei dieser Gelegenheit zum ersten Male im Grossen angewandt war, ergeben hatte, entschloss ich mich vor Allem für die Gewinnung des reinen Palladiums des von v. Schneider in seiner Abhandlung über Platin (s. loc. cit.) angeführten und von Bunsen vorgeschlagenen Weges zu bedienen, welcher darin besteht, dass die mit Zink aus dem Filtrat von Platinsalmiak gefällten Metalle mit Salpetersäure behandelt werden, wodurch nur Palladium und Kupfer in Lösung gehen sollen; die durch Abdampfen vom Ueberschuss der Säure befreite, salpetersaure Lösung beider wird mit Quecksilber geschüttelt und dadurch nur Palladium ausgeschieden, welches, nachher durch Glühen vom Quecksilber befreit, leicht rein erhalten werden soll. — Ausser dieser kurzen Notiz konnte ich bis jetzt nichts Ausführlicheres in der Literatur über diese einfache Trennungsmethode ausfindig machen. Die nach dem eben beschriebenen Verfahren oder durch direktes Schütteln des Filtrats vom Platinsalmiak erhaltenen, amalgamartigen Quecksilberniederschläge bilden meist ein graues, halbweiches Magma, mit einem feinen, dunkelgrauen bis grünlichbraunen Pulver bedeckt, oft auch ein ziemlich homogenes, graues Gemenge; durch geringen Druck lässt sich daraus eine grosse Menge von Quecksilber mechanisch auspressen und hierdurch das rückständige Amalgam in die Form eines dichten, brüchigen Kuchens bringen. Die aus zwei solchen Darstellungen, aus mit Hilfe von Salpetersäure von 20° Beaumé extrahirten mit Zink gefällten Platinrückständen und Schütteln der neutralen, salpetersauren Lösung mit Quecksilber, erhaltenen Amalgammengen ergaben nach scharfem Ausglühen im offenen Porcellantiegel und nachherigem Schmelzen des Rückstandes im Knallgasgebläse je zwei glänzend weisse, dem reinen Platin vollkommen ähnliche Metallreguli von circa 3 respective 8 g Gewicht. Schon ihrer Strengflüssigkeit sowohl, als auch ihrem ganzen Verhalten nach, erwiesen dieselben sich als ein Gemenge verschiedener Platinmetalle und nicht als reines Palladium, welches bekanntlich das leichtschmelzbarste Metall der ganzen Platingruppe sein soll. Das specifische Gewicht des grösseren Stückes betrug bei 22.5° C. = 18.19, ziemlich die Mitte zwischen dem specifischen Gewichtszahlen der Platin- und Palladiumgruppe einhaltend. Der Analyse nach betrug der Gehalt des kleineren Stückes an Platin allein 68.9 pCt., des grösseren 60.4 pCt. Pt und nur 8.06 pCt. Pd. Beide Metalle erwiesen sich nach dem Auswalzen in möglichst dünne Lamellen als vollkommen unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure, dagegen fast vollkommen auflöslich in Königswasser. Ausser Platin und Palladium enthielten beide Metallreguli auch die anderen Begleiter des Platins.

Die zu eingehenderer Untersuchung dienenden Mengen später dargestellter Amalgame stammten zum Theil aus Platinrückständen, welche

mit doppelt so starker Salpetersäure (40° Beaumé) behandelt waren, oder sie wurden direkt durch Schütteln des schwach salzsauren Filtrats vom Platinsalmiak mit Quecksilber erhalten.

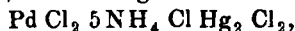
Beim Glühen des Amalgams zur Entfernung des Quecksilbers in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase zeigte es sich, dass wider Erwarten der geringste Theil des Quecksilbers in rein metallischem Zustande abdestillirt werden kann; bei weitem der grösste Theil desselben setzt sich im Halse der Retorte als halbkrySTALLINISCHER, körniger, grauer, mit Quecksilberkügelchen durchsetzter, dicker Anflug an, der sich nur durch starkes Reiben mit dem Glasstabe vom Glase trennen lässt. Schon mit blossem Auge bemerkt man darin die Gegenwart von unzähligen, feinen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, welche an einigen Stellen des Retortenhalses einen dichten, weissen Krystallring bilden. Da die Trennung dieser Krystalle vom Quecksilber und ihre Reindarstellung mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, unterliess ich die nähere Untersuchung ihrer Zusammensetzung, indem ich mich nur überzeugte, dass sich im Destillat ausser Quecksilber kein fremdes Metall befindet, höchstens Spuren mechanisch mitfortgerissener, schwarzer Partikelchen von Platinmetallen.

Nach starkem Glühen über einem Dreibrenner bis zur Erweichung des Glases bleibt in der Retorte eine im Vergleich zum Volum des Amalgams höchst geringe Menge eines tiefschwarzen, lockeren Metallpulvers, welches auch durch wiederholtes, heftiges Glühen über dem Gasgebläse keine Veränderung erfährt und wie weitere Beobachtungen zeigen, vielleicht ausser Osmium allein, sämmtliche Platinmetalle enthält.

Der geglühte Rückstand wurde zuerst mit Salzsäure digerirt, bis neue Quantitäten derselben ungefärbt blieben; die gelbbraune, salzsaure Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen ebenso gelben Rückstand, welcher sich auf Zusatz von Wasser mit schön rosarother Farbe löst, durch Salzsäure aber wieder gelbbraun gefärbt wird; zu dieser Lösung wurde ein wenig Salmiak gesetzt und nach gelindem Abdampfen stehen gelassen; die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Chlorblei; offenbar stammte das Blei aus dem zum Fällen der Platinmetalle angewandten, käuflichen Zinke, welches bekanntlich stets beträchtliche Mengen jenes Metalls enthält; obgleich ein besonderer Versuch lehrte, dass eine Lösung von salpetersaurem Blei durch Schütteln mit Quecksilber nicht im geringsten verändert werde, bewirkt dennoch die Ausscheidung der übrigen Platinmetalle ein Miteingehen von Blei in den Quecksilberniederschlag. Nach Entfernung alles Bleis durch Schwefelsäure schieden sich aus der stark gefärbten Lösung nach einigem Stehen schöne pfeil- und säulenartige, concentrisch gruppirte Nadeln von hellbrauner Farbe aus, welche von der Mutterlauge getrennt, vorsichtig mit Wasser und Alkohol abgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wurden. Aus der Mutterlauge konnten wegen einer

wahrscheinlich durch den Alkohol bewirkten Zersetzung keine weiteren Mengen dieser Krystalle gewonnen werden.

Leider war die Menge so gering, dass nach Anstellung einiger Vorversuche nur genug zur Analyse übrig blieb. Die Krystalle zeigten beim Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure keine Veränderung; beim Erhitzen auf dem Platinblech schwärzen sie sich, schmelzen und zersetzen sich unter Abgabe eines dichten, weissen, metallisch riechenden Dampfes, unter Hinterlassung eines schwarzen, porösen Rückstandes. Die Analyse ergab, dass die vorliegende Substanz eine neue Doppelverbindung von Palladiumchlorür mit Chlorammonium und Quecksilberchlorür sei, zusammengesetzt nach der Formel:



wie folgende Zahlenresultate ergaben:

	Berechnet für die Formel $\text{Pd Cl}_2, 5 \text{NH}_4 \text{Cl Hg}_2 \text{Cl}_2$	Gefunden
Pd	11.5 pCt.	12.1 pCt.
Cl	34.8 -	33.5 -
Hg	43.6 -	43.7 -

Wohl in Folge der stets verschiedenen Zusammensetzung der Filtrate vom Platinsalmiak verschiedener Erze, als auch der später dargestellten Amalgame selbst, ist es mir bisher noch nicht wieder gelungen mehr von diesem Körper zu erhalten.

Es gelingt nicht durch Glühen dieser Verbindung im Wasserstoffstrome das darin befindliche Palladium rein zu gewinnen oder analytisch zu bestimmen; das hierdurch resultirende, schwammartige, graue Palladiummetall enthält stets noch mehrere Procente Quecksilber fest gebunden, so dass es selbst durch wiederholtes, heftiges Glühen im Wasserstoff keine Gewichtsveränderung erfährt. — Trotzdem zeigt es, wie das ganz reine Palladium namentlich in diesem schwammigen, porösen Zustande, ein ebenso ausserordentliches Absorptionsvermögen zu Wasserstoff, indem es von diesem grosse Mengen unter beträchtlicher Selbsterhitzung aufnimmt.

Der in Salzsäure unlöslich gebliebene Theil des Rückstandes von der Destillation des Amalgams wurde mit Königswasser erschöpft, vom ziemlich beträchtlichen Rückstande filtrirt und das Filtrat zur Abscheidung des darin vorhandenen Platins genau so behandelt, wie von v. Schneider zur Scheidung des Platins angegeben ist (loc. cit.). Die nach Verdampfen des Filtrats vom erhaltenen Platinsalmiak bleibende, trockne Salzmasse wurde dann zur Entfernung der Hauptmasse von Natriumchlorid und Salmiak mit einem Gemisch gleichen Volumens Wasser und Alkohol digerirt und die Lösung krystallisirt; aus den zuerst ausgeschiedenen, aus feinen, gelblich bis grünlichbraunen Nadeln bestehenden Krystallproduktionen erhält man schliesslich nach einigem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol und dann aus Wasser ein

reines Salz, welches je nach der Concentration der Lösung und der Zeit der Ausscheidung entweder feine, verfilzte, seidenartige, gelblichbraune Nadeln oder dichroitisch und bronzeähnliche, grünlichbraune Säulchen bildet, oder bei langsamer Krystallisation und aus verdünnter Lösung in prachtvollen, dicken und langen, vierseitigen, lauch- bis dunkelgrünen Säulen anschießt und Palladiumchlorürchlorammonium ist. Meinen Bestimmungen nach enthält diese Verbindung, entgegen der Angabe von Kane (vergl. Gmelin-Kraut III, S. 1244), kein Krystallwasser und kommt ihm die Formel $\text{Pd Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_4 \text{Cl}$ zu. Auf Fließpapier und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, geht keine Veränderung mit den Krystallen vor und wiederholte Wägungen zeigten, dass sie auch bei anhaltendem Erwärmen bis 110° keinen Gewichtsverlust erleiden.

Die Differenz zwischen den theoretischen und den analytisch gefundenen Zahlenwerthen rührt ohne Zweifel von geringen Beimengungen ähnlicher Verbindungen anderer Platinmetalle her, welche sich oft in feinen Kryställchen an die grossen, lauchgrünen Säulen ansetzen, und wegen ihrer nahezu gleich grossen Leichtlöslichkeit schwer durch Abwaschen zu entfernen sind:

	Berechnet nach der Formel $\text{Pd Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_4 \text{Cl}$	Gefunden	
		I.	II.
Pd	37.3 pCt.	38.0 pCt.	37.6 pCt.
Cl	49.9 -	48.2 -	- -

In Wasser lösen sich diese Krystalle ausserordentlich schnell zu einer dunkel-rothbraunen Flüssigkeit auf; auch in wasserhaltigem Alkohol sind sie leicht löslich, schwer aber oder fast unlöslich in absolutem Alkohol. Durch Erhitzen auf dem Platinblech zersetzen sie sich ohne zu schmelzen ganz ähnlich dem Platinsalmiak unter Hinterlassung von Palladiumschwamm, welcher vollständig die ursprüngliche Form der Krystalle der Verbindung bewahrt und sich sehr leicht klar in Salpetersäure auflöst.

In diesem Zustande scheint das Palladium die bekannte Eigenschaft Wasserstoff zu absorbiren in ganz besonders ausgezeichnetem Grade zu besitzen. Das Absorptionsvermögen ist so stark, dass sich das in einer Kugelhöhre befindliche Metall beim Ueberleiten von Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur in Zeit von wenigen Minuten unter Aufnahme von Wasserstoff von selbst erhitzt; ein fast momentanes Annähern der Flamme an die Kugelhöhre (oft genügt dazu die blosse Berührung derselben mit der warmen Hand) leitet sofort die Absorption ein, welche in kurzer Zeit ihr Maximum erreicht; lässt man dann im Wasserstoffstrom erkalten und hält die an beiden Enden offene Röhre einige Momente an die Luft, so bemerkt man sehr bald eine Selbsterhitzung des Metalls, welche wiederum, sowie vorher bei der Absorption, soweit geht, dass ein Anfassen der

Kugel, da wo das Metall aufliegt, ungestraft nicht möglich ist. Zu gleicher Zeit bilden sich sichtbar starke Wasserdämpfe, welche sich an den kälteren Theilen der Kugel zu Tröpfchen condensiren. Dieser Versuch lässt sich beliebig oft nach einander wiederholen; jedoch scheint es, dass mit der Zeit jene Fähigkeit in der Intensität nachlässt. Nach längerem Liegen gewinnt aber selbst die geringste Menge Metall die alte Absorptionskraft zurück.

Aus der noch stark roth bis braunroth gefärbten Mutterlauge der Krystalle von Palladiumchlorürsalmiak liess sich bis jetzt weder durch Krystallisiren, noch durch Behandeln mit wässrigem Alkohol irgend eine weitere Trennung und Reindarstellung einer der darin enthaltenden Verbindungen bewerkstelligen, da alle diese eine gleiche äusserst grosse Löslichkeit zeigten. Auf Zusatz von Ammoniak zu einer Probe der Mutterlauge wurde ein schön hellrosa gefärbter, fein krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher, wie es scheint, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, ebenso in Wasser und Alkohol, in Salzsäure aber mit gelber Färbung löslich ist. Der Niederschlag ist luftbeständig und verliert beim Trocknen auf 100° C. nicht an Gewicht. Merkwürdig ist der höchst geringe Gehalt in demselben an edlem Metall; zwei durch Glühen der Substanz im Kugelrohre im Kohlensäurestrom ausgeführte Analysen gaben 2,46 pCt. respective nur 1,51 pCt. Metall; auch hier lag eine Quecksilberverbindung vor, wie es die Zersetzungsprodukte: Salmiak, Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber zeigten und bleiben wechselnde Mengen von Quecksilber mit dem Metall verbunden, daher auch die Differenz in den Analysen. Eine Quecksilberbestimmung ergab zwischen 57,5 — 59,3 pCt. Quecksilber. Offenbar hat man es hier mit einem Gemenge von Quecksilberdoppelsalzen der anderen Platinmetalle zu thun.

Mit der Untersuchung des in Königswasser unlöslichen Theils vom Rückstand der Destillation des Amalgams bin ich gegenwärtig beschäftigt und hoffe darüber, neben anderen die Bearbeitung der Platinrückstände betreffenden Beobachtungen, in Kürze Mittheilung zu machen.

Die angeführten Thatsachen lassen sich in Kurzem so zusammenfassen:

1) Entgegen den herrschenden Angaben zeigen alle durch Zink im Zustande höchst feiner Vertheilung ausgefällten Platinmetalle eine beträchtliche Löslichkeit in schwacher und starker Salpetersäure, so dass sich aus einem solchen Gemenge das Palladium allein nicht durch jene Säure ausziehen lässt. Die Löslichkeit scheint ausserdem von dem relativen Gehalt (Massenwirkung) des Metallgemenges an dem einen oder anderen der es zusammensetzenden Bestandtheile abzuhängen. Reines Palladium ist selbst in dünnen Blechen schwierig

in Salpetersäure löslich, alle anderen Platinmetalle dagegen in einigermaßen kompakterem Zustande vollkommen unlöslich.

2) Die Trennung des Palladiums allein aus einer Lösung, welche neben anderen Platinmetallen noch unedle Metalle wie Kupfer, Blei und andere enthält, durch Schütteln der Lösung mit Quecksilber, gelingt nicht, da Quecksilber ausser Palladium sämmtliche in ihr befindlichen Platinmetalle niederschlägt, indem es mit letzterem wahrscheinlich ein Amalgam bildet ¹⁾.

3) Aus den mit Quecksilber niedergeschlagenen Platinmetallen lässt sich durch einfaches Abdestilliren und nachheriges Glühen kein von Quecksilber freies Metall erhalten, da ein Theil des Quecksilbers sich hierbei fast mit den Platinmetallen vereinigt.

St. Petersburg, Mai 1880.

301. Hermann W. Vogel: Ueber das photochemische Verhalten des Bromsilbers bei Gegenwart von Gelatine.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die jetzt in der photographischen Praxis in Aufnahme gekommenen Gelatinbromsilberplatten bieten in ihren von Collodiumplatten auffallend abweichenden Eigenschaften Eigenthümlichkeiten dar, die auf den ersten Blick als Räthsel erscheinen und sich nach unseren bisherigen Kenntnissen von den Eigenschaften des Bromsilbers schwer erklären lassen.

So ist es bekannt, dass Bromsilber, mit Ueberschuss von Silbernitrat präparirt, bedeutend empfindlichere Collodiumplatten liefert, als dasselbe mit Ueberschuss von Bromkalium präparirt.

Die mit Silbernitratüberschuss präparirten Gelatinplatten zeigen dagegen keine grössere Empfindlichkeit als die andern, dabei aber verschiedene Fehler („rothe Schleier“), die ihre Anwendung fast ganz ausschliessen. Bei Collodiumplatten, die mit Bromüberschuss präparirt sind, bemerkt man eine ganz auffallende Erhöhung der Empfindlichkeit, wenn sie mit sogenannten Sensibilisatoren wie Morphin, Pyrogallus u. s. w. imprägnirt werden; bei Gelatinplatten tritt solche günstige Wirkung nur bei Pyrogallas ein (siehe phot. Mittheilungen 1879, p. 165), bei Morphin nicht.

Bromsilbercollodiumemulsionen erleiden durch Zusatz von Ammoniak keine Vermehrung der Empfindlichkeit, sondern nur eine

¹⁾ Eine Lösung von $PtCl_4$, wie man sich ihrer in Laboratorien als Reagens bedient, wird durch Schütteln mit Quecksilber schon in kürzester Zeit unter Ausscheidung eines dunkelgrauen, feinkörnigen Amalgams vollkommen entfärbt und alles Platin auf diese Weise gefällt.