

126. Theodor Wilm: Zur Chemie der Platinmetalle.

(Eingegangen am 15. März.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über Verarbeitung der Platinrückstände, welche, wie ich in diesen Berichten¹⁾ erwähnte, eigentlich der Scheidung von Platinerzen in grösserem Maassstabe anfangs hauptsächlich mit dem Zwecke unternommen wurden, für das eine oder andere der das Platin begleitenden Metalle eine möglichst praktische, technisch verwendbare Trennungsmethode zu finden, bin ich auf verschiedene eigenthümliche Erscheinungen gestossen, welche mir als weiteren Beitrag zur Kenntniss der Natur der Platinmetalle mitzuthemen nicht unwerth erscheinen. — Die in meiner vorigen Notiz (l. c.) erwähnte, verhältnissmässig bedeutende Löslichkeit der aus der Mutterlauge vom Platinsalmiak mit Zink oder Eisen gefällten Metalle in reiner Salpetersäure, welche allen in jenem Niederschlage enthaltenen Metallen gilt, habe ich unterdessen auch für die Salzsäure nachgewiesen, und bildete zu den folgenden Untersuchungen als Rohmaterial gerade eine solche Lösung, wie sie bis jetzt wohl von den meisten Chemikern, die sich mit der weiteren Reindarstellung der Begleiter des Platins aus ähnlichen Rückständen befasst, zum Zwecke der Reinigung und Entfernung des überschüssig beigemengten Zinks oder Eisens und anderer unedlen Metalle zumeist weggeworfen sein mögen. Der hierbei entstehende Verlust kann, wie ich zeigen werde, unter Umständen ein recht bedeutender werden, da die Platinmetalle, namentlich das Palladium und selbst das sogar in Königswasser ausserordentlich schwer lösliche Rhodium verhältnissmässig leicht durch Salzsäure in Gegenwart von Luft in Lösung gehen. —

Zu meinen Arbeiten diente vorzüglich eine Quantität mit Eisen gefällter, fein zertheilter Platinmetalle, welche aus der vom Platinsalmiak getrennten Mutterlauge erhalten waren; die Waschwässer des Platinsalmiaks wurden getrennt gefällt, da sie hauptsächlich Platin enthalten. — Der vollkommen mit Wasser ausgewaschene, schwere, schwarze Metallniederschlag wurde wiederholt mit reiner kochender Salzsäure extrahirt²⁾. Die erste Auskochung ist von dunkelgrünbrauner Farbe und giebt zur Trockene verdampft ein fast nur aus Chloriden des Kupfers und Eisens bestehendes, schmutzig grünes Salz in grosser Menge. Der bedeutende Kupfergehalt stammt aus dem Roherz, die auffallend leichte Löslichkeit dieses Metalls, sowie der

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1198 ff.

²⁾ Lässt man das auf einem Filter befindliche gewaschene Metallpulver offene längere Zeit feucht an der Luft stehen, so bemerkt man oft bei neuem Aufgiessen von Wasser, dass die filtrirende Flüssigkeit mit gelbröthlicher oder oft rein rosa-rother Färbung durchläuft; noch stärker ist die Färbung, wenn das Auswaschen vorher nicht vollständig geschah.

anderen unedlen Metalle wie Blei u. a. in Salzsäure hat Bunsen in seiner Arbeit über das Rhodium als auf Bildung elektrischer von den elektropositiven zu den negativen Platinmetallen gehender Ströme beruhend erklärt. —

Die weiteren Auskochungen enthalten schon bedeutend weniger Kupfer, welches von allen unedlen Begleitern neben Blei in den uralischen Platinerzen oft den grössten Theil ausmacht. Die Farbe dieser salzsauren Auszüge wird immer gelbbrauner, braun, bis sie endlich in rothbraun übergeht, ein Beweis, dass von nun an vorzüglich edle Metalle in Lösung gehen. Von den zahlreichen salzsauren, vorher durch Abdampfen vom Ueberschuss der Säure befreiten und in Wasser gelösten Auszügen habe ich zu meinen Versuchen vorzüglich den zweiten und dritten gewählt, also solche, welche ihres noch beträchtlichen Kupfergehaltes wegen die Gegenwart der mit schön rothbrauner Farbe in Lösung gehenden Platinmetalle am wenigsten vermuthen lassen. Nach vielfachen Versuchen, das Kupfer möglichst vollständig wegzuschaffen¹⁾, fand ich in der Oxalsäure, welche mit den meisten Metallen unlösliche oder schwer lösliche Salze giebt, ein geeignetes Fällungsmittel; zugleich stand zu erwarten, dass dadurch auch das Blei entfernt werde, da oxalsaures Blei als sehr schwer löslicher Körper gilt. In der That erhält man auf Zusatz von einer concentrirten Oxalsäurelösung, in möglichst geringem Ueberschusse angewandt, sofort einen schweren, höchst feinen Niederschlag von oxalsaurem Kupfer, der sich nach einiger Zeit in sehr dichter, breiartiger, zäher Form von schön hell grünlichblauer Farbe absetzt; die überstehende Flüssigkeit ist dann tief dunkel braunroth gefärbt und giebt verdünnt mit Ammoniak versetzt, unter Entfärbung keine Spur von Kupferreaktion. Erst nach längerem Stehen in der Luft bläut sich die vordem gelbliche Lösung schwach.

Mit diesem vom Kupfer (und Blei) fast ganz befreiten, vorher concentrirten Filtrat habe ich zahlreiche Versuche angestellt, so namentlich durch Zusatz von Chlorammonium und Krystallisirenlassen u. s. w., wenn auch nur eine annähernde Trennung der entstandenen Doppelsalze zu bewirken, meist aber ohne Erfolg.

Setzt man zu der concentrirten rothbraunen Lösung Chlorammonium, so erhält man erst keinen Niederschlag; erst auf Zusatz von etwa dem doppelten Volum Alkohol erfolgt eine rosa bis ziegelrothe, beim Stehen krystallinischer werdende, homogen aussehende Ausscheidung, welche sich aber sowohl durch die Analyse, als auch bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von vorzüglich Rhodiumhaltigen Ver-

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

bindungen, nebst beträchtlichen Quantitäten von Chlorblei erwies, das entweder als solches oder höchst wahrscheinlich und wenigstens zum Theil in Form eines Doppelsalzes im Niederschlag enthalten ist. Die Untersuchung dieses Niederschlages habe ich noch nicht beenden können, da mir vorläufig keine Trennung seiner Bestandtheile oder seine Reindarstellung gelungen ist. Merkwürdig ist das Verhalten dieses ursprünglich so leicht löslichen Körpers, welcher nur durch viel Alkohol ausgeschieden werden konnte; denn nachdem er zum Zwecke der Analyse einige Zeit im Exsiccator gelegen hatte, erwies er sich beim Uebergiessen mit kaltem Wasser nur zum geringsten Theil zu einer rein himbeerrothen Lösung löslich, selbst kochendes Wasser vermochte nur in grosser Menge den grössten Theil zu lösen, was aber mit einer partiellen Zersetzung verbunden schien.

Im Filtrat vom Niederschlage durch Chlorammonium in alkoholischer Lösung gelang es mir nach dem Eindampfen und Umkrystallisiren des zuerst ausgeschiedenen, schön dunkelrothen Krystallgemenges einerseits eine verhältnissmässig geringe Quantität reinen Platinsalziams, andererseits das schöne in dunkelgranat- bis himbeerrothen Säulchen krystallisirende Rhodiumsalz der Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ rein darzustellen. Die Mutterlauge enthält neben kleinen Mengen desselben Salzes Palladium und den Ueberschuss von Salmiak, deren Trennung durch weiteres Umkrystallisiren kaum zu erreichen ist.

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

Die Analyse des Rhodiumsalzes (Metall- und Chlorbestimmung) geschah nach demselben Verfahren, nach welchem ich früher alle ähnlichen Verbindungen, namentlich das Palladiumchlorürchlorammonium zerlegt habe, nämlich durch Glühen der Substanz in Wasserstoff in einer gewogenen Doppelkugelhöhre, welche ihrerseits zur Condensation und Auflösung der Salmiakdämpfe mit 2 wenig Wasser enthaltenden Waschkolben verbunden ist. Nach richtig geleiteter Zersetzung darf das Wasser des zweiten Kölbchens keine Spur einer Chlorreaktion mit Silberlösung zeigen; alles Chlorammonium befindet sich grösstentheils im festen Zustande in der zweiten Kugel; nach beendeter Zersetzung lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, schneidet das Röhrenstück zwischen den beiden Kugeln durch, wäscht das Chlorammonium in den Kolben, trocknet diese Röhrenhälfte und wiegt mit ihr zusammen den das reducirte Metall enthaltenden Theil der Kugelhöhre. Im vorgelegten Wasser der beiden Kolben wird mit Silber das Chlor bestimmt.

0.1610 g Substanz gaben nach dem Glühen 0.0452 g Metall und 0.3472 g Chlorsilber.

die Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{4NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
	verlangt	
Rh	26.22	28.07 pCt.
Cl	53.43	53.29 -

Da dieses Salz durch wiederholtes Abdampfen beim Umkrystallisiren und Reinigen eine Zersetzung in dem Sinne erfährt, dass unter Freiwerden von Chlorammonium und einem Molekül Krystallwasser ein Theil in das Salz der zweiten Reihe übergeht, welches in kleineren, zu Krusten vereinigten Kryställchen erscheint, schwer löslich ist und der Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{4NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ nach zusammengesetzt 31.08 pCt. Rh und 52.78 pCt. Cl enthält, so erscheint die Differenz in dem gefundenem Metallgehalt begründet. Bei genauerer Betrachtung konnte man schon mit gewöhnlichem Auge eine geringe Beimengung des anderen Salzes unter den grösseren dunkelrothen Säulen erkennen.

Das Metall bleibt genau in der Form der ursprünglichen rothen Krystalle als rein grau glänzende Masse zurück; es zeigte gegen Wasserstoff in gewöhnlicher Temperatur eine so ausserordentlich stark ausgeprägte Absorptionsfähigkeit, dass es darin beinahe noch das Palladium zu übertreffen scheint; eine Eigenschaft, welche, so viel mir bekannt, bis jetzt von keinem Beobachter für das Rhodium constatirt ist, wie ich denn auch Nichts darauf Bezügliches in den Handbüchern finden konnte. Namentlich ist die Fähigkeit sich fast augenblicklich beim Ueberleiten von Wasserstoffgas in der Kälte bedeutend zu erhitzen und nach dem Erkalten in demselben in diesem mit Wasserstoff verbundenen Zustande ebenso schnell beim geringsten Luftzutritt unter noch grösserer Wärmeentwicklung den Wasserstoff zu Wasser zu verbrennen, ausserordentlich charakteristisch und kann dieser Versuch, ohne dass man eine merkliche Schwächung dieser Absorptionsfähigkeit merkt, wie beim Palladium der Fall, unzählige Male hintereinander mit demselben Effekte wiederholen.

Ich muss schon hier im Voraus einer anderen Eigenthümlichkeit des Rhodiummetalls erwähnen, welches ich aus ebenfalls analytisch, nur aus einem anderen Theile desselben Filtrats vom oxalsauren Kupfer (vergl. oben) erhaltenen Rhodiumsalze gewonnen habe, das aber durch häufiges Abdampfen seiner Lösung beim Umkrystallisiren fast vollständig in das Salz der zweiten Reihe von der Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{4NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ übergegangen war, wie es die Metallbestimmung sowohl, als auch namentlich die Krystallform und schwierigere Löslichkeit zeigten. Das aus jenem Salze reducirte Metall besass nämlich merkwürdigerweise bei weitem nicht jene grosse Absorptionsfähigkeit zu Wasserstoff, was beim gleichzeitigen Vergleich beider Proben besonders auffallend erschien. Wenn hier und da nach längerem Ueberleiten von Wasserstoff über das dabei sich kaum merkbar erwärmende

Metall schliesslich doch nach längerem Liegen allmählich eine Wasserbildung nachzuweisen war, so kann diese Erscheinung entweder einer kleinen Beimengung des Metalls aus dem Salze der ersten Reihe, welchem jene Fähigkeit in so eminentem Grade innewohnt, oder einer physikalisch verschiedenen, etwas weniger porösen Oberflächenbeschaffenheit zugeschrieben werden. In der That deutete hier umgekehrt, wie in der eben angeführten Analyse, der etwas niedrigere Metallgehalt 29.92 pCt. statt 31.08 pCt. an, dass die vollständige Umwandlung des ersten Salzes in das mit höherem Rhodiumgehalte (also der zweiten Reihe) noch nicht ganz vollständig gewesen sei. Auch liessen sich unter dem Mikroskop deutlich geringe Beimengungen der klaren, säulenförmigen, rothen Krystalle unter den zu Krusten vereinigten, feinen des zweiten Salzes nachweisen.

Benutzt man das aus obiger Analyse erhaltene Metall mit Salzsäure und lässt einige Stunden an der Luft liegen, so nimmt die Säure eine deutlich rothgelbe Färbung an, welche beim Verdünnen mit Wasser schön himbeerroth wird, beim Abdampfen aber und Prüfen auf Blei keine Spur von letzterem erkennen liess. Diese verhältnissmässig leichte Oxydirbarkeit des Rhodiums scheint demnach nicht nur allein von der gleichzeitigen Mitlösung unedler metallischer Beimengungen abzuhängen, sondern als besondere Eigenschaft dem reinen Rhodium zuzukommen, wie ich mich auch gleicherweise an einem aus der Rhodibase gewonnenen reinen Rhodiummetall wiederholt überzeugt habe.

Da auf die eben beschriebene Art keine vollständige Trennung von den lästigen unedlen Metallen bewirkt werden konnte, so versuchte ich eine solche, indem ich einen Theil derselben von Kupfer durch Oxalsäure befreiten Lösung in einem Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur mit zuvor durch Bleilösung gewaschenen Wasserstoff behandelte. — In ungefähr 24 Stunden war die Lösung fast entfärbt und die Platinmetalle theils in Form von glänzenden Blättchen, theils als Pulver oder dendritenförmige Gebilde ausgefällt. — Die schwachgelbe, bis gelbbräunliche Lösung konnte also nur das beigemengte Eisen, sowie auch alle anderen unedlen Beimengungen enthalten, die Platinmetalle mussten demnach ganz rein sein. — Allein wider Erwarten fand es sich, dass auch bei dieser Reaktion gerade die zu entfernenden Metalle, wie Kupfer, Blei (und vielleicht noch andere) mit den edlen zusammen ausgeschieden werden, demnach das Vereinigungsbestreben der Platinmetalle zu den unedlen ein so merkwürdiges ist, dass man annehmen muss, es existire eine ähnliche Verbindungsweise zwischen ihnen, wie sie etwa der fast allen Platinmetallen in grösserem oder geringerem Maassstabe eigenthümlichen Fähigkeit der Wasserstoffabsorption gleicht. — Hiermit im Einklange wäre auch das erstaunlich starke Festhalten des Quecksilbers von den aus dem Amal-

gam durch Glühen vom Quecksilberüberschuss befreiten Metallrückstand, wie ich es in meiner früheren Mittheilung (loc. cit.) constatirt habe, wonach es auch nicht gelingt aus dem daselbst beschriebenen neuen Palladiumquecksilberchlorammoniumdoppelsalz durch Glühen im Wasserstoffstrom ein von Quecksilber freies Palladium zu erhalten. Diese Erscheinungen der grossen Verwandtschaft zu den Metallen in elementarer Gestalt findet auch seine Analogie in der eigenthümlichen festen Verbindungsform, in der sich die Metalle der Platingruppe meist in der Natur, sei es unter einander, oder gerade mit vielen anderen (Fe, Cu, Pb u. s. w.) vorfinden.

Nach beendeter Einwirkung des Wasserstoffs wurden die gefällten Metalle abfiltrirt und vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat habe ich noch nicht weiter untersucht, da mir dasselbe kaum eine Spur von Platinmetallen zu enthalten schien, was schon seine hellgelbe Färbung anzeigt. — Bei der nun folgenden Behandlung der gewaschenen Metalle mit reiner kochender Salzsäure beobachtet man anfangs gar keine Färbung, in der Hitze entwickeln sich Gasbläschen, wahrscheinlich Wasserstoff, lässt man dann eine kurze Zeit erkalten, so hört die Bildung der Gasbläschen bald auf und die erst wasserhelle Säure färbt sich von oben herab intensiv gelb. — Bei neuem Aufkochen verschwindet diese Färbung wieder gänzlich, um ebenso stark beim Stehen an der Luft wiederzukehren. — Kocht man auf diese Art 3—4 Male mit Salzsäure aus, bis ein neuer Auszug einen nicht nennenswerthen Abdampfückstand hinterlässt und dampft die rein gelben Auszüge zur Trockne ein, so erhält man als Rückstand Krystalle von Chlorblei, die durch Chlorverbindungen des Kupfers grünlich braun gefärbt sind. — Ein Gehalt von edlen Metallen war nicht nachzuweisen, jedenfalls konnte er nur äusserst gering sein, auch Eisen konnte durch Rhodankalium nicht gefunden werden. — Aber selbst nach diesen Extraktionen mit heisser Salzsäure ist der Rückstand keineswegs frei von Blei oder Kupfer; es scheint vielmehr, dass die zuvor ausgezogenen Mengen dieser Metalle in weniger fester Verbindung mit den Platinmetallen, gleichsam von diesen im Moment des Gefälltwerdens durch Wasserstoff, durch Contact oder Oberflächenwirkung angezogen worden seien; wogegen die letzten Antheile nicht anders als chemisch mit den Platinmetallen verbunden betrachtet werden müssen. — Denn durch weitere Behandlung des Metallgemenges mit kalter Salzsäure, so dass dasselbe nur zum Theil von der Säure bedeckt, aber zugleich der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, erhält man dunkelbraune und schliesslich immer reiner tiefroth gefärbte Lösungen, welche zum grössten Theil aus Palladium, Platin und vorzüglich Rhodiumverbindungen bestehen, denen aber immer noch merkbare Quantitäten von Kupfer und Blei anhaften. Die Einwirkung der Salzsäure an der Luft unter zeitwei-

sem Digeriren und darauf folgendem Stehenlassen in gewöhnlicher Temperatur ist eine ausserordentlich lang andauernde, so dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, selbst kleine Mengen von ca. 5—7 g gefällter Metalle damit zu erschöpfen. — Dabei quillt das fast homogene Pulver zu warzenförmigen Gebilden auf, welche beim Uebergiessen mit Wasser, wodurch die Lösung schön himberroth wird, wieder zum ursprünglich gleichförmigen Pulver zerfallen. — Je weiter man in der Zahl solcher salzsauren Aufgüsse geht, desto reiner tiefroth werden die Lösungen, so dass wahrscheinlich durch diese wenngleich langsame Methode allmählig alles Rhodium aus dem Gemenge extrahirbar ist. — Ganz ebenso verhält sich das ursprünglich mit Eisen aus der Mutterlauge vom Platinsalmiak gefällte und mehrmals mit Salzsäure ausgekochte Metallpulver; die neu aufgegossene Säure färbt sich beim Stehen an der Luft immer wieder rothgelb bis rein roth.

Auch lässt sich in dieser oxydirenden und lösenden Wirkung der Salzsäure mit Luft eine gewisse Reihenfolge bezüglich der in Lösung gehenden Metalle erkennen, was schon der stete Farbenwechsel der Auszüge aus anfangs gelb, gelbbraun, röthlich braun und weiter in rein dunkelroth vermuthen lässt. — In der That enthalten die letzten Auszüge wahrscheinlich nur Rhodium, während die mittleren besonders aus Palladium, wenig Platin und etwas Rhodium neben deutlich nachweisbaren Mengen von Blei und Kupfer bestehen. — Die Gegenwart dieser höchst wahrscheinlich in chemischer Verbindung mit den Platinmetallen eingeschlossenen unedlen Beimengungen lässt sich durch gewöhnliche Reaktion schwer oder garnicht nachweisen, vermuthlich weil dieselben in Form leicht löslicher Doppelsalze vorhanden sind. — Sie lassen sich aber nachweisen, indem man durch Zusatz von Chlorammonium die entstandenen respektiven Doppelsalze durch Krystallisation zu trennen sucht, wie ich es mit den besonders Palladium neben wenig Platin und Rhodium führenden Auszügen gethan habe, und dabei schliesslich eine Krystallisation erhielt, welche neben den mir gut bekannten, sehr charakteristischen, grünbraunen, bis dunkelgrünen, dichroistischen Säulen von Palladiumchlorürchlorammonium vollkommen getrennt zu Warzen vereinigte, rein blaugrüne Krystalle von Kupferchloridammonium zeigte, während in einem anderen Theil Platin als Platinsalmiak und Blei als schwefelsaures Blei nachgewiesen wurden.

An den letzten, tiefrothen Auszügen überzeugte ich mich, dass sie hauptsächlich aus Rhodiumsesquichlorür bestehen; bei dieser Gelegenheit wurde das schon oben erwähnte Salz $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ gewonnen, weil sich das ursprünglich gebildete Salz der ersten Reihe $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ durch wiederholtes Abdampfen seiner Lösungen beim Umkrystallisiren beinahe vollständig in jenes verwandelt hatte. — 0.1785 g Substanz gaben 0.0526 g Metall entsprechend

29.92 pCt., die Formel $\text{Rh}_2 \text{Cl}_6 \cdot 4 \text{NH}_4 \text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ verlangt 31.08 pCt. Rhodium; wie schon oben bemerkt, liessen sich bei der Betrachtung des Salzes unter dem Mikroskop kleine Mengen der helleren, säulenförmigen, granatrothen Krystalle des Salzes $\text{Rh}_2 \text{Cl}_6 \cdot 6 \text{NH}_4 \text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ deutlich erkennen. — Wie bereits erwähnt, besass das gewonnene Metall merkwürdiger Weise so gut wie gar keine Absorptionsfähigkeit zu Wasserstoff.

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

Fassen wir die Hauptresultate obiger Beobachtungen zusammen, so ergeben sich anschliessend an die in meiner früheren Mittheilung (loc. cit.) zum Schluss bemerkten Notizen, folgende nicht unwichtige Beiträge zur Kenntniss und Charakteristik einiger Platinmetalle:

1) Die auffallend leichte Löslichkeit resp. Oxydirbarkeit der mit Eisen, Zink, Wasserstoff oder ameisensaurem Natrium gefällten Platinmetalle, besonders des Palladiums ¹⁾ und Rhodiums in Salzsäure bei Gegenwart von Luft.

2) Das reine Rhodium besitzt eine Absorptionsfähigkeit zum Wasserstoff, wie sie kaum das Palladium zeigt, für welches bis jetzt allein diese Fähigkeit constatirt war. — Je nach seiner Abstammung aus seinen Chlorammoniumdoppelsalzen, beziehungsweise seiner verschiedenartigen Dichte und Oberflächenbeschaffenheit zeigt es die Absorption in grösserem oder geringerem Grade.

3) Die charakteristische, sei es auf Contact- oder Oberflächenwirkung, oder wirklich chemischer Affinität beruhende Eigenschaft der Platinmetalle: aus einer noch andere (unedle) metallische Beimen-

¹⁾ Uebergiesst man reines durch Reduktion der gelben Palladiumbase in Wasserstoff erhaltenes Palladium mit wenig Salzsäure und lässt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so bildet sich in 1 bis 2 Tagen eine concentrirte rein braungelbe Lösung von PdCl_2 . — Zusatz von Chlorammonium und Krystallisiren geben das wunderschöne, charakteristische Salz Palladiumchlorürtriammonium in grossen, grünen Säulen mit braunem Dichroismus.

gungen (namentlich Cu, Pb) enthaltenden Lösung durch reducirende Mittel nicht in reinem Zustande, sondern mit jenen Beimengungen zusammen ausgeschieden zu werden.

Einige vorstehende Notizen betreffende Ergänzungen hoffe ich in Kürze mitzutheilen.

St. Petersburg, Februar 1881.

127. G. Schacherl: Ueber eine neue Methode zur Darstellung von Monobrom- und Dibrombernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 15. März.)

Die in diesen Berichten XIV, 340, erschienene Arbeit des Hrn. Urech „Untersuchung der Reaktionsmasse aus Brom und Bernsteinsäureäthyläther, 1 Molekül auf 1 Molekül, 50 Stunden auf 100° erwärmt“ veranlasst mich, eine von mir vor längerer Zeit aufgefundene Methode zur Darstellung von gebromten Bernsteinsäuren mitzutheilen.

Durch Erhitzen von 1 Molekül Bernsteinsäureäthyläther mit 2 Molekülen Brom im zugeschmolzenem Rohr auf 130–140° werden Bromäthyl-, Monobrom- und Dibrombernsteinsäure neben geringen Mengen von Bernsteinsäure gebildet. Da aus 174 g Bernsteinsäureäther und 320 g Brom 85 g Monobrom- und 80 g Dibrombernsteinsäure erhalten wurden, so eignet sich diese Reaktion vortrefflich zur Darstellung der genannten Säuren, insbesondere der Monobrombernsteinsäure.

Ausführliche Mittheilungen werden nach Beendigung einiger bereits begonnener Versuche mit den genannten Säuren erfolgen.

Graz, den 12. März 1881.

128. Emil Fischer: Ueber das Caffein.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. März.)

Nach den Untersuchungen von Rochleder¹⁾ liefert das Caffein bei der Behandlung mit feuchtem Chlor neben Chlorcyan und Methylamin die sog. Amalinsäure, welche von Strecker²⁾ als Tetramethylalloxantin erkannt wurde.

Diese Zersetzung der Base beweist unzweideutig ihren Zusammenhang mit den Derivaten der Harnsäure und ist noch bis heute für

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 71, 2.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 118, 176.