

534. Theodor Wilm: Ueber ein neues Rhodiumsalz.

(Eingegangen am 27. December.)

Im Verlauf meiner Arbeiten über Platinmetalle habe ich namentlich gelegentlich der Gewinnung von Rhodium aus den nach der Abscheidung des Platins und eines Theils des Palladiums bleibenden NaCl- und NH₄Cl-haltigen Mutterlaugen häufig das Auftreten wohl ausgebildeter glänzender sechseitiger Tafeln von rein himbeerrother Farbe beobachtet, welche statt der zu erwarten gewesenem bisher bekannten jedoch in ganz anderen Formen krystallisirenden Doppelsalze des Rhodiumsesquichlorids mit Chlorammonium — erster und zweiter Reihe nach Claus — d. h. Rh₂Cl₆, 6NH₄Cl + 3H₂O und Rh₂Cl₆4NH₄Cl + 2H₂O, in bald grösserer bald geringerer Menge zur Ausscheidung kamen. Ich habe die Existenz dieses neuen Salzes in meiner kleinen Schrift »zur Chemie der Platinmetalle«¹⁾ erwähnt, doch war es mir bisher nicht gelungen dasselbe seiner leichten Löslichkeit wegen, welche es mit den stets in der Mutterlauge im Ueberschusse vorhandenen NaCl und NH₄Cl gemein hat, in reinem Zustande darzustellen. Ferner waren mir damals sowohl die Bedingungen unbekannt, unter denen sich vorzugsweise jenes Salz bildet, als auch besonders seine Eigenthümlichkeit durch Einwirkung von Wasser in ein anderes Salz überzugehen, was ebenfalls eine Hauptursache war, dass alle Versuche scheiterten, das so schön krystallisirende Salz in derselben Form durch Umkrystallisiren in wässriger Lösung zu reinigen.

Da sich meine Arbeiten auf dem Gebiete der Platinmetalle in letzter Zeit vorzüglich auf das Rhodium concentrirten, so war mein erstes Ziel, um zugleich auch ein absolut reines Material zum Studium anderweitiger Rhodiumverbindungen zu gewinnen, die Darstellung des mich interessirenden neuen Salzes.

Mein freilich ziemlich beschränktes Material setzte sich zusammen aus allen Präparaten meiner früheren Arbeiten, Verbindungen, welche sämmtlich analysirt und rein waren, und zumeist aus dem am leichtesten rein zu erhaltenden Salz der Rhodumbase, Rh₂Cl₆10NH₃, bestanden, welches nach den neuesten Untersuchungen von Jörgensen²⁾ als Chlorpurpureorhodiumchlorid angesprochen werden muss; dazu kamen noch kleine Mengen von Metall erhalten bei der Analyse der Salze 1. und 2. Reihe Rh₂Cl₆6NH₄Cl3H₂O und Rh₂Cl₆4NH₄Cl

¹⁾ Th. Wilm, Zur Chemie der Platinmetalle. Dissertation, St. Petersburg 1882, p. 58 und 78.

²⁾ S. M. Jörgensen, Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen (Journal f. pract. Chemie II, Bd. 27, p. 433).

+ 2H₂O, sowie endlich ebenfalls aus früheren Arbeiten herrührende Reste von weniger rein äussendem Salz der Rhodiumbase.

Ich habe seiner Zeit in der schon citirten kleinen Schrift ¹⁾ die Gewinnung von reinem Rhodium mit Hülfe jenes Salzes der Rhodiumbase beschrieben und für die Reinigung desselben beinahe genau denselben Weg angegeben (Fällung mit HCl), welchen neuerdings Jörgensen ²⁾ in seiner grossen Arbeit über Rhodiumammoniakverbindungen empfohlen hat. Unter Benutzung der von Jörgensen gemachten Erfahrungen bezüglich der Reindarstellung wurden die zuletzt erwähnten weniger rein aussehenden Präparate der Rhodiumbase umkrystallisirt und nur die Fraktionen zum Aufschliessen verwandt, welche einen Metallgehalt von 35.1 bis 36.5 pCt. Rhodium statt des theoretischen von 35.27 pCt. zeigten, also bereits recht rein waren; zudem wurden die Fraktionen mit etwas höherem Metallgehalt wie 36 — 36.5 pCt. für sich getrennt verarbeitet. Doch werde ich weiter unten zeigen, dass trotz dieser Reinigung, späterer Aufschliessung des Metalls mit NaCl + Cl, Entfernung etwaiger hierbei sich zeigender geringer Beimengungen von Iridium und Ruthenium als schwerer lösliche Salmiakdoppelsalze, dennoch nach abermaliger Umwandlung des

¹⁾ S. M. Jörgensen, Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen (Journal f. pract. Chemie II, Bd. 27, p. 69).

²⁾ loc. cit. Bei dieser Gelegenheit muss ich eine falsche Angabe in meiner Schrift »Zur Chemie der Platinmetalle«, p. 72 berichtigen, auf welche Jörgensen (loc. cit. 457) mit Recht als unverständlich hingewiesen hat. Jene Angabe, das Salz der Rhodiumbase werde nicht durch kalte concentrirte Schwefelsäure zersetzt, entsprang aus einer zufälligen durch einen kleinen Unglücksfall herbeigeführte Beobachtung; ich hatte grössere, wenngleich bräunlichgelb aussehende aus Ammoniak umkrystallisirte Krystalle des Salzes über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen; beim Herausnehmen fielen sie durch eine Unvorsichtigkeit in die Säure; ich war erstaunt die Krystalle gänzlich intakt zu sehen und konnte sie bis auf das letzte Körnchen daraus entfernen; ich hatte nicht bedacht, dass jene Schwefelsäure mit der Zeit durch Wasseranziehung ziemlich verdünnt sein musste, und bezöge sich jene Angabe nur auf eine solche verdünntere Säure, welche das besagte Salz, wie ich mich später überzeugete, wirklich in der Kälte nicht zersetzt. Concentrirte dagegen entwickelt in der That Ströme von Salzsäure aus demselben. Uebrigens enthalten auch die Angaben von Jörgensen eine Undeutlichkeit in Bezug auf das Verhalten des Salzes, Rh₂Cl₆·10NH₃, zur Schwefelsäure, welches auf S. 457 seiner citirten Abhandlung ganz richtig geschildert ist; es heisst daselbst: beim Zusammenreiben mit kaltem Vitriol entwickelt es massenhaft Salzsäure; auf S. 445 und 446 ist aber die Rede von seiner Beständigkeit gegen Säuren und Oxydationsmitteln, wobei die Behauptung, dass das Salz in concentrirter Schwefelsäure und in kochendem Natron gelöst, aus beiden Lösungen unverändert abgeschieden werden kann, doch die Wahrscheinlichkeit einschliesst, als zersetze sich das Salz nicht durch jene Säure.

so gereinigten Rhodiumsalzes in das Salz der Base, selbst nach deren Reindarstellung neuerdings und Wiederaufschliessung des daraus erhaltenen Metalls, immer noch eine geringe Menge eines anderen Metalles festhaftet, welches schliesslich nach vollständigem Anskrystallisiren alles Rhodiumsalzes in Form der gleich zu beschreibenden sechseckigen Tafeln in der rein gelb gefärbten Mutterlauge nachbleibt ¹⁾).

¹⁾ In den gelben salzsauren Mutterlaugen, aus denen sich das hell strohgelbe Salz der Rhodiumbase nach Vorschrift Jörgensen's nach Filtriren der heissen wässerigen Lösung in $\frac{2}{3}$ verdünnter Salzsäure ausgeschieden hat, hoffte ich das Metall zu gewinnen, welches in dem schon in meinen früheren Versuchen vergebens gesuchten fremden, gelben Körper enthalten ist, welcher die Reinigung des Rhodiumpräparates erschwerte (vgl. Zur Chem. d. Platinmetalle, S. 69 und 70). Jene gelben sauren Lösungen, aus denen kein Salz der Rhodiumbase mehr erhalten werden konnte, wurden heiss anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt; unter fortwährendem Schäumen und Perlen bildete sich erst nach langer Zeit nur eine dünne schwarze Haut nebst einem höchst geringen Niederschlag; die Farbe der Lösung blieb gelb. Das Perlen von Gasbläschen hörte bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht auf und wurde beim Umrühren der heissen Flüssigkeit stärker. Um die vorhandenen Metalle in einer unlöslichen Form zu erhalten, setzte ich Ammoniak zu, wodurch erst kein Niederschlag entstand, erst auf Zusatz von gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erfolgte in der noch warmen Flüssigkeit ein dunkelbrauner Niederschlag; beim Erwärmen begann abermals starkes Schäumen; die erkaltete Flüssigkeit war über dem geringen schwarzbraunen Niederschlage intensiv rothgelb gefärbt, NH_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gaben darin keine Fällung mehr, wahrscheinlich hatte sich ein Theil des gebildeten Niederschlages im Ueberschuss von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst, oder ist überhaupt die Fällung eine unvollständige, denn nach längerem Stehen setzte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden des Glases eine gelbrothe bis braunrothe krustenförmige Schicht ab, welche mitsammt dem Niederschlage abfiltrirt und darauf durch Rösten an der Luft und Glühen im Wasserstoffstrom zu einem grauschwarzen metallischen, im zerriebenen Zustande fast schwarzen Pulver reducirt wurde. Das weingelbe Filtrat gab nach Uebersättigung mit Salzsäure beim Erwärmen einen sich zusammenballenden geringen Niederschlag von orangebrauner bis ziegelrother Farbe. Auch dieser wurde wie der vorige zu Metall, jedoch von hellem grauem Aussehen reducirt. Nach Aufschliessen beider Proben mit NaCl im Chlorstrom und Verwandeln der NaCl -Salze bei Gegenwart von Königswasser in die NH_4Cl -Salze, erwiesen sich beide Produkte als Gemenge von Rh-, Ru- und Ir-Salzen, an denen namentlich ersteres aus dem Niederschlage durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erhaltene Metall am reichsten an Ru und wahrscheinlich auch Ir war.

Wie ich mich in der Folge bei weiteren Darstellungen von Rhodiumsalz der Base aus neuerdings gewonnenen Platinrückständen überzeugt habe, erschwert die Gegenwart einer grösseren Menge jener intensiv gelben Krystalle, welche sich anfangs zusammen mit dem noch rohen Salz der Rhodiumbase ausscheiden, die Reindarstellung und die Ausbeute alles Rhodiumsalzes ganz ungemein; ich

Ich habe auf diese Weise ungefähr 1.5—2 g reines Metall in Händen gehabt; da aber jede nach den zahlreichen Versuchen und Analysen resultirende Rhodiumportion stets quantitativ wiedergewonnen wurde, so erschien der Mangel an Material weniger fühlbar.

Das reducirte Rhodiumpulver wurde wie gewöhnlich mit NaCl gemengt und im feuchtem Chlorstrom in Rothgluth aufgeschlossen. Ich muss hier einer Eigenthümlichkeit des Rhodiummetalles erwähnen, welche ich mehr als ein Mal beobachtet habe, ohne aber im Stande zu sein, mir dieselbe zu erklären; denn es scheint, dass sich dieses Metall viel leichter durch NaCl + Cl aufschliessen lässt, wenn es in weniger reinem Zustande, etwa mit Iridium oder Ruthenium gemengt, wie es in den reicheren Platinrückständen enthalten, als wenn es beinahe ganz rein ist. Mengt man das feingepulverte Metall selbst mit der dreifachen Quantität NaCl, so schliesst sich nur ein verhältnissmässig geringer Theil auf, und nach Behandeln der Masse mit Wasser bleiben ausser dem unaufgeschlossenen, grauschwarzen Metallpulver noch zum Theil auf der Lösung schwimmende, von derselben scheinbar nicht benetzbare, rothe Körnchen und Pünktchen, welche sich auch durch Erwärmen nicht in Wasser und Salzsäure lösen. Wahrscheinlich bilden Letztere das schon von Claus¹⁾ beschriebene, unlösliche, indifferente Rhodiumsesquichlorid. Das unaufgeschlossene Metallpulver geht beim Filtriren, besonders beim beginnenden Auswaschen, theilweise durch's Filter; man verhindert dies, indem man vorher die das feine, flottirende Pulver enthaltende Flüssigkeit zur Trockne verdampft und dann filtrirt, oder indem man statt mit Wasser mit Salzsäure auswäscht. Behandelt man in gleichen Operationen den unaufgeschlossenen Rest weiter mit NaCl und Chlor in der Hitze, so beobachtet man, dass sich immer weniger aufschliesst; die Lösungen der geglühten Massen sind wohl roth oder schwach roth gefärbt, der Rückstand scheint aber an Volumen der gleiche geblieben, ja oft noch voluminöser geworden zu sein als vor der Aufschliessung und nach dem Filtriren, Auswaschen und Verbrennen sammt Filter heller grau auszusehen. Selbst nach dessen Reduktion im Wasserstoffstrom erhält man durch erneutes Glühen mit NaCl in Chlor kaum nennbare Mengen aufgeschlossenen Produktes. Lässt man aber ein solches Metallpulver längere Zeit an der Luft liegen und reducirt nochmals in

glaube ziemlich sicher zu sein, dass sich jener Körper, wenn es mir voraussichtlich bei dieser Gelegenheit gelingt ihn rein zu gewinnen, als das entsprechende Salz der Rutheniumbase ausweisen wird, welches Metall in den gefällten Platinrückständen, wie ich schon früher bemerkt, in gar nicht so geringen Mengen vorhanden ist, als man bisher angenommen.

¹⁾ Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, pag. 64.

Wasserstoff, so geht das Aufschliessen wie früher wieder leichter von Statten.

Aus den erhaltenen rothen Lösungen, welche sich durch Oxydiren mit Königswasser nicht in der Farbe verändern, lässt sich durch Krystallisiren das Natriumdoppelsalz des Rh_2Cl_6 , wie es scheint, sehr schwierig erhalten, mir ist es wenigstens nicht gelungen, deutliche, gut ausgebildete Krystalle daraus zu gewinnen. Da auch bei der darauf folgenden Umsetzung desselben mit NH_4Cl zur Bildung des entsprechenden NH_4Cl -Salzes und dessen Reinigung durch Auskrystallisirenlassen die überschüssige Menge von NaCl ausserordentlich störend wirkt, so habe ich letzteres durch eine sehr einfache Operation entfernt; man versetzt nämlich die concentrirten, abgekühlten Lösungen aller Aufschliessungen mit rauchender Salzsäure; sogleich scheidet sich das NaCl sehr vollständig aus, man saugt es ab und wäscht mit gewöhnlicher Salzsäure nach; das schwach rosarothene NaCl wird vortheilhaft zum weiteren Aufschliessen von Rhodium benutzt. Die auf solche Weise vom NaCl befreiten, mit Königswasser oxydirten Lösungen werden nach Verjagen der überschüssigen Salzsäure und Concentriren mit NH_4Cl -Lösung versetzt, eine Zeit lang erwärmt und zur Krystallisation hingestellt. Im Falle einer kleinen Beimengung von Iridium oder Ruthenium scheiden sich deren Doppelsalze als ein feiner, röthlichschwarzer, krystallinischer Niederschlag aus, wie z. B. bei der Verarbeitung oben bezeichneter Fraktionen von Metall aus dem Chlorid der Rhodiumbase, welche einen, den theoretischen etwas überschreitenden Gehalt an Metall ergaben. Es lassen sich also nach dieser Methode noch ziemlich kleine Beimengungen von Iridium und Ruthenium in sonst recht reinem Rhodium nachweisen, doch muss für diesen Zweck die Lösung durchaus vorher mit Königswasser oxydirt gewesen sein oder es im Ueberschusse enthalten, wie dies denn auch die Bedingung der Bildung des neuen, in sechsseitigen Tafeln krystallisirenden Rhodiumsalzes ist. Denn wie ich in der Folge gefunden, ist die Bildung der nun zur Ausscheidung kommenden Rhodiumdoppelsalze lediglich von der Beschaffenheit der Lösung abhängig. Enthält die Lösung nämlich gar kein oder nur sehr wenig Königswasser, so krystallisirt meist nur das Salz der ersten Reihe, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$, in schönen, langen, vierflächigen Säulchen von tief rubinrother Farbe, oder aber, wenn die Lösung längere Zeit in diesem Zustande erwärmt oder abgedampft wird, das Salz der zweiten Reihe, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, in krystallinischen Krusten von dunkelrothbrauner Farbe, welche unter dem Mikroskop oktaëderartige, von beiden Seiten ausgebildete, kurze Pyramiden darstellen. Ist aber die Lösung von vornherein stark königswasserhaltig und ein kleiner Ueberschuss von NH_4Cl zugegen, so scheiden sich im concentrirten Zusande schön glitzernde, rein himbeerrothe, flache Krystalle aus, die unter dem

Mikroskop besehen regelmässige, sechsseitige Platten bilden; bei lang-samerer Verdunstung einer weniger concentrirten Lösung scheiden sich meist locker zu einer Kruste zusammenhängende, dicke und grössere, durchsichtige, tief himbeerrothe Krystalle von der-ebnen Form aus.

Dass die Gegenwart eines Ueberschusses von Königswasser in der That die Hauptbedingung der alleinigen Bildung des neuen Salzes ist, zeigt ferner die leichte Umwandelbarkeit der Krystalle erster und zweiter Reihe in jenes durch Königswasser; es genügt im Falle der Ausscheidung der rubinrothen Säulchen des Salzes erster Reihe ein kurzes Erwärmen ihrer Lösung mit Königswasser und darauf folgender Zusatz von genug Chlorammonium, um sogleich eine ganz homogene Krytallisation von sechseckigen Tafeln und Blättchen zu erhalten; die Umwandlung des Salzes zweiter Reihe¹⁾ scheint dagegen ein anhaltenderes Erwärmen mit Königswasser zu erfordern. In beiden Fällen merkt man auch bei einiger Uebung den Uebergang der Farbennüance aus rubinroth, beziehungsweise braunroth, in rein himbeer- oder violett-roth, welcher die Umwandlung beider Salze in die neue Verbindung begleitet.

Die Mutterlauge vom auskrystallisirten Salz wird so vollständig wie möglich abgegossen, die Krystalle mit Alkohol abgespült oder auf dem Filter gewaschen und auf Fliespapier getrocknet. Die alkoholischen Waschwässer werden für sich getrennt zur Trockne gedampft und der wieder mit Königswasser erwärmte Abdampfdruckstand zur Mutterlauge der ersten Krystallisation gefügt. Das weitere Concentriren der Mutterlauge muss der Zersetzung von NH_4Cl wegen all-mählich geschehen, widrigenfalls durch Spritzen Verluste entstehen würden; ist dabei stets für einen Ueberschuss von Königswasser und genügend Salmiak gesorgt, so gelingt es auf diese Weise in den folgen-den Krystallisationen alles Rhodium beinahe quantitativ in der Form

¹⁾ Eine solche Ausscheidung des Salzes zweiter Reihe in krystallinischen Krusten oder pulverförmiger Gestalt kann leicht zur Verwechslung mit einem Gemenge von Iridium- und Rutheniumsalmiak führen. Ein solcher Fall trat ein Mal ein, bevor ich noch das Verhalten jener bekannten Salze und ihre Umwandlung in das neue festgestellt hatte. Das dunkelrothbraune, mit Alkohol abgewaschene und lufttrockne Salz verlor beim Erwärmen auf 110°C . kein Krystallwasser; die Zahlenresultate der Analyse bewiesen die Zusammen-setzung $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

0.5047 g Substanz gaben 0.1599 g Rhodium und 1.0690 g Chlorsilber oder 0.2644 g Chlor.

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|------------|
| Rh | 31.48 | 31.08 pCt. |
| Cl | 52.38 | 52.78 » |

Das reducirte Metall zeigte gar keine Absorption gegenüber Wasser-stoffgas.

von sechsseitigen Tafeln zu gewinnen, wobei sich die Krystalle häufig noch schöner und einzeln ausgebildet zeigen, als die der ersten Fraktion.

Die Krystalle des neuen Salzes können bis 130° C. getrocknet werden, ohne an Krystallwasser zu verlieren oder undurchsichtig zu werden; in dieser Form zeigt das sonst in Wasser sehr leicht lösliche Salz scheinbar schwierigere Löslichkeit, was aber nur eine Folge geringerer Benetzbarkeit zu sein scheint.

Oft bildet es in Folge schichtenweisen Uebereinanderliegens der dünnen sechsseitigen lamellaren Krystalle schillernde schwach fluorescirende scheinbar opak aussehende Conglomerate; doch überzeugt ein Blick durch eine Loupe, dass sie klar und durchsichtig sind. Am geeignetsten lässt sich das Aussehen dieses Körpers mit dem sublimierten Chromchlorid vergleichen, mit dem es in der Farbe wohl die grösste Aehnlichkeit hat.

Die ersten Metalle und Chlorbestimmungen des bei 130° C. bis zu konstantem Gewicht getrockneten Salzes liessen auf ein solches von etwas grösserem NH_4Cl - und H_2O -gehalt schliessen, als die bekannten Salze 1. und 2. Reihe von Claus enthalten; denn das Salz $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O}$ verlangt:

| | Berechnet | Gefunden |
|---------------|-----------|------------|
| Rh | 23.47 | 23.27 pCt. |
| Cl | 48.08 | 48.07 » |
| NH_4 | 12.17 | — » |

doch gaben wiederholte Ammoniakbestimmungen für NH_4 stets bedeutend mehr, nämlich 15.90 und 15.70 pCt., so dass, wie auch weiter unten anzuführende neue Analysen lehrten, der Verbindung die Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Für diese Zusammensetzung berechnen sich:

| Berechnet | Gefunden | | |
|---------------------|----------|-------|---------|
| | I. | II. | III. |
| Rh 23.07 | 23.27 | — | — pCt. |
| Cl 47.08 | 48.07 | — | — » |
| NH_4 15.91 | — | 15.90 | 15.70 » |

denn:

- I. 0.4851 g Substanz gaben 0.1129 g Rhodium und 0.9429 g AgCl = 0.2332 Cl.
- II. 0.5431 g Substanz gaben nach Glühen des Platinsalziaks 0.4730 g Pt entsprechend 0.0864 g NH_4 .
- III. 0.4610 g desselben Salzes gaben 0.3967 g Pt entsprechend 0.0725 g NH_4 .

Da dieses Resultat um so unverwarteter erschien, als gerade die Bedingung der Bildung des Salzes aus stark königswasserhaltiger

Lösung eher eine an Chlor reichere Verbindung des Rhodiums aber keine ärnere voraussehen liess, so habe ich, obgleich an der Reinheit des analysirten Präparates nicht zu zweifeln war, nochmals sämtliche gereinigten Krystallisationen und alle Mutterlaugen des Salzes wieder in Wasser gelöst und durch Behandeln mit Ammoniak in das Salz der Rhodiumbase übergeführt und dieses nach oben beschriebener Weise gereinigt, so dass die grössere Menge davon nach der Analyse einen beinahe genau theoretischen Metallgehalt besass; (statt 35.27 pCt. wurden 35.20 pCt. Rhodium gefunden); solche Fraktionen aber von etwas gelblicher gefärbtem Salze, welche 36.60 pCt. Metall enthielten, wurden wieder getrennt für sich aufgeschlossen. Da sich, wie oben gezeigt, diese geringen Beimengungen von Ir oder Ru bei der späteren Umwandlung des mit $\text{NaCl} + \text{Cl}$ aufgeschlossenen Produkts in die NH_4Cl -Salze sehr vollständig trennen lassen, so erwiesen sich die durch Krystallisiren gewonnenen sechsseitigen Tafeln als ebenso rein, wie die aus direkt reinem Rhodium dargestellten. Endlich wurden sämtliche auf diese Weise neuerdings rein und homogen gewonnenen Krystallfraktionen zusammen aus Königswasser und nach Zusatz von genügend NH_4Cl nochmals umkrystallisirt und ein dem äusseren Ansehen nach dem zuerst analysirten ganz gleiches, wenn gleich etwas reineres Salz erhalten.

Die Analyse geschah in genau derselben früher¹⁾ von mir für alle ähnlichen Verbindungen des Palladiums und Rhodiums ausgeführten Methode durch Glühen der gewogenen Menge im Doppelkugelrohr, welches mit zwei wenig Wasser enthaltenden Kolben verbunden war — im Wasserstoffgas und zuletzt im Kohlensäurestrom, nur mit dem Unterschiede, dass behufs der Ammoniakbestimmung die in den Kolben enthaltene saure Salmiaklösung mit einem kaum merklichen Ueberschuss von chemisch reinem Aetznatron, darauf sofort mit soviel reiner Salpetersäure versetzt wurde, dass sie eben schwach saure Reaktion zeigte. Nach gehöriger Concentration kam diese Flüssigkeit in eine kleine Glasretorte mit erst aufwärts gerichteten in der Hälfte aber abwärts gebogenem Halse, welcher mit einem Kühler, damit luftdicht verbundenem kleinen Kölbchen und durch letzteres mit einem mit reiner Salzsäure gefüllten Kugelabsorptionsapparat verbunden war. Zum Inhalt der Retorte wurde durch einen Welter'schen Sicherheitstrichter chemisch reine aus Natrium bereitete Aetznatronlösung gegossen und destillirt unter zeitweisem Ersatz des abdestillirten Wassers, bis das Destillat im Kölbchen mindestens ein dem ursprünglichen Volum der Flüssigkeitsmischung in der Retorte gleich grosses war.

Aus dem Destillat und der mit ihm vermengten vorgelegten Salzsäure fällte ich das gewonnene Chlorammonium durch Platinchlorid

¹⁾ Diese Berichte XIV, 631.

und bestimmte unter den für diese Methode geltenden Cautelen das Platin durch vorsichtiges Glühen.

Die Ammoniakbestimmungen in dem zuerst erhaltenen und analysirten Präparate (s. o.) wurden durch direktes Kochen und Destilliren einer in die Retorte eingewogenen Quantität des Salzes mit Aetznatronlösung ausgeführt, und das Ammoniak ebenso absorbirt; doch ist die Operation in Folge des während des Kochens sich ausscheidenden schmutzig gelben Niederschlages von Rhodiumoxydhydrat und dadurch verursachten starken Stossens des Gemisches eine unangenehme; die Flüssigkeit über dem Niederschlage bleibt auch nach Beendigung der Operation intensiv gelb gefärbt; Salzsäure löst den Niederschlag klar auf und aus diesen Lösungen konnte ich entweder durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oder besser durch anhaltendes Behandeln mit Schwefelwasserstoff in der Wärme alles Rhodium quantitativ wieder gewinnen.

Die Resultate aus den Analysen des nochmals rein dargestellten Salzes stimmen, wie folgende Zahlen zeigen, wiederum mit denen der ersten überein, und muss demzufolge der neuen Verbindung die Zusammensetzung nach der Formel:



I. 0.5417 g gaben 0.1268 g Metall und 1.0455 g Chlorsilber entsprechend 0.2585 g Chlor.

II. 0.4527 g gaben 0.1056 g Metall und 0.8655 g Chlorsilber entsprechend 0.2141 g Chlor und 0.4093 g Platin entsprechend 0.0747 g NH_4 .

| Berechnet nach der Formel | | Gefunden | |
|---|-------|----------|------------|
| $\text{Rh}_2\text{Cl}_4\text{8NH}_4\text{Cl} + 7\text{H}_2\text{O}$ | | I. | II. |
| Rh | 23.07 | 23.40 | 23.32 pCt. |
| Cl | 47.08 | 47.72 | 47.29 » |
| NH_4 | 15.91 | — | 16.50 » |

Alle Proben waren bei 130°C . bis zu constantem Gewicht getrocknet. Claus beschreibt¹⁾ das Ammoniumsalz der 2. Reihe



als in kurzen Prismen oder sechsseitigen Tafeln krystallisirend; doch ist aus der grossen Differenz in der procentischen Zusammensetzung beider Salze ersichtlich, dass er unmöglich das hier beschriebene, wengleich ebenso aussehende Salz in Händen gehabt und analysirt hat.

Was die weiteren Eigenschaften dieses einem neuen Chlorid des Rhodiums angehörenden Salzes betrifft, so ist vor Allem dessen Zersetzung durch Wasser hervorzuheben. In Wasser gelöst, geht die anfangs rein himbeerrothe Farbe der Lösung beim Stehen und schneller

¹⁾ Claus, Beiträge u. s. w., S. 73.

beim Erhitzen in die mehr rubinrothe des Salzes der ersten Reihe und weiter in die mehr gelbrothe des Salzes der zweiten Reihe über. Dieser Uebergang lässt sich auf einem Objektgläschen unter dem Mikroskop sehr gut verfolgen; verdunstet man die wässrige Lösung eines Krystalls allmählich, so entsteht entweder eine ziemlich homogene Krystallisation von Säulchen der ersten Reihe, oder meistens gleich ein Gemenge solcher mit den mehr gelbroth gefärbten kurzen oktaederähnlichen Pyramiden des Salzes zweiter Reihe, ohne eine Spur einer sechsseitigen Tafel. Bei weiterem Verdunsten jedes Tropfens erscheint auch ein weisslich-gelber Rand des durch Zersetzung frei gewordenen Salmiaks. Erwärmt man diesen Abdampfückstand auf demselben Gläschen kurze Zeit mit etwas Königswasser, concentrirt und setzt wenig Salmiak zu, so scheiden sich in der wieder rein himbeerroth gewordenen Flüssigkeit ganz homogene glitzernde sechsseitige Blättchen und Täfelchen aus, während die Mutterlauge von feinen Gasbläschen durchsetzt erscheint.

Noch schöner und deutlicher als an einem ganz trockenen Krystall beobachtet man die eigenthümliche Zersetzung des Salzes ganz allmählich an solchen gross ausgebildeten sechsseitigen Tafeln, welche noch nicht von der Mutterlauge, in welcher gewöhnlich ein kleiner Ueberschuss von NH_4Cl und vielleicht auch Spuren von NaCl vorhanden, getrennt sind. Bringt man mehrere solche durchsichtige tiefhimbeerrothe sechsseitige Tafeln mit anhängender Mutterlauge auf ein Objektgläschen und setzt ein Tröpfchen Wasser zu, aber weniger als zur Lösung erforderlich ist, so beobachtet man sofort die beginnende interessante Umwandlung derselben; die klar durchsichtigen Tafeln werden alsbald trübe wie zerfressen, indem durch deren ganze Masse lauter Spaltungen und Flächen gehen, die vorher scharfen Kanten und Ecken hier und da wie gezahnt erscheinen und nach und nach, ohne dass der Krystall verschwindet und selbst unter Beibehaltung der ursprünglichen sechseckigen Form, zerfällt die Tafel zu einem Haufwerk schöner, vierseitiger, rubinrother Säulchen des Salzes der ersten Reihe. Häufig beobachtet man auch ein langsames Schwinden einer sechsseitigen Krystallplatte unter allmählichem deutlich zu verfolgendem Wachsen von rothen Säulchen an derselben Stelle.

Ogleich ich bis jetzt für den chemischen Process der Bildung und Umwandlung dieses Salzes noch keine Gleichung aufstellen kann, und auch namentlich die Zersetzungsprodukte durch Wasser noch nicht analytisch identificiren konnte, weil dazu der schwierigen Trennung des leicht löslichen Salzgemenges von Salmiak wegen eine viel grössere Quantität des kostbaren Materials nöthig ist, glaube ich dennoch wenigstens einen Theil der Zersetzungsprodukte als Salze der ersten respektive zweiten Reihe ansprechen zu dürfen, schon weil es unzweifelhaft nachgewiesen, dass das neue Salz aus jenen entsteht und

mir auch deren Aussehen und Krystallform ziemlich gut bekannt ist. In bin augenblicklich mit der Gewinnung von mehr Rhodium aus Platinrückständen beschäftigt und hoffe mit mehr reinem Material, als mir bisher zu Gebote gestanden hat, in Kurzem diese Lücke auszufüllen, sowie ausserdem diese und ähnliche Rhodiumverbindungen einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Ich habe oben bemerkt, dass trotz aller im Vorhergehenden beschriebenen wiederholten Reinigung der zur Darstellung des neuen Salzes verwandten Rhodiumpräparate nach der Abscheidung der letzten Antheile des bis zuletzt in hübschen sechsseitigen Tafeln krystallisirenden Salzes, in der Mutterlauge dennoch eine freilich sehr geringe Menge eines fremden Körpers bleibt, welche derselben eine deutlich rein gelbe Farbe ertheilt. Diese Mutterlauge ist frei von Rhodium, da sie mit Königswasser erwärmt ihre Farbe nicht verändert, was bei Gegenwart von nur sehr wenig Rhodium in einen deutlich rosagelben oder röthlichen Ton geschähe. Es war mir aber vorläufig nicht möglich mit der so geringen Menge Genaueres über die Natur des fraglichen Körpers festzustellen, doch zeigten mir einige mit demselben angestellte Reaktionen im Vergleiche zu denselben mit einer Lösung der analysirten neuen Verbindung, dass jenes dem Rhodium so hartnäckig anhaftende Metall es wahrscheinlich sein muss, welches auf gewisse Reaktionen des Rhodiums so modificirend einwirkt, wie wir solche Beispiele gerade bei den Platinmetallen so häufig und in so prägnanter Weise finden.

Folgende wenige vergleichende Reaktionen mögen hier vorläufig Platz finden bis zur Feststellung und Bestätigung derselben mit mehr Material, namentlich in Bezug auf die fremde Beimengung.

Ammoniak, welches in der Lösung des NaCl- oder NH_4Cl -Salzes erster Reihe nach Claus einen gelben Niederschlag von Sesquioxydulhydrat hervorbringen soll, giebt in der Lösung des beschriebenen Salzes selbst nach längerem Stehen weder in der Kälte noch beim Kochen in grösserer oder geringerer Menge angewandt eine Spur Trübung; dasselbe hatte ich auch früher an einigen Rhodiumpräparaten beim Umwandeln in das Salz der Base beobachtet, während andere wiederum einen reichlichen Niederschlag gaben, so dass ich schon damals das Entstehen eines solchen einer wahrscheinlichen Beimengung eines anderen Metalles zuschrieb, welches jene Reaktion so modificirt.

In der gelben Mutterlauge giebt NH_3 anfangs kaum eine Trübung, nach dem Kochen aber scheidet sich aus der entfärbten Lösung ein feiner, weisslich gelber, amorpher Niederschlag aus; möglicher Weise ist diese bisher im sogenannten reinen Rhodium übersehene Beimengung die Ursache der von Claus beschriebenen Erscheinungen im Verhalten zu NH_3 gewesen.

H_2S in der Rhodiumsalzlösung: in der Kälte keine Veränderung, beim Erwärmen schnell hellgelb, dann dunkelbraun und nach dem Kochen, wie es scheint, vollständige Ausscheidung als schwarzbrauner Niederschlag.

H_2S in der gelben Mutterlauge (resp. deren Lösung in H_2O): erst unverändert, beim Erwärmen gelblich rosa, Färbung allmählich dunkler bis hellbraun werdend aber klar; beim Kochen geringer röthlich brauner Niederschlag; Zusatz von $(NH_4)_2S$ bringt eine grünliche Färbung hervor.

KOH in der Rhodiumlösung: in der Kälte bald gelb werdend, aber klar, beim Kochen selbst nach längerem Stehen unverändert ohne Niederschlag. $(NH_4)_2S$ dazu scheidet beim Erwärmen in der erst kaffeebraunen Lösung einen dunkelbraunen Niederschlag aus; die Flüssigkeit bleibt bräunlich gelb.

In ganz geringer Menge bringt KOH auch in einer concentrirten Lösung des Rhodiumsalzes keinen rothen, krystallinischen Niederschlag hervor; beim Erhitzen entsteht eine amorphe, gelb röthliche Trübung, leicht im Ueberschuss von Kali löslich, auch beim Kochen klar und gelb bleibend.

KOH in der gelben Mutterlauge: ganz wie NH_3 wirkend; dazu $(NH_4)_2S$: entsteht eine grüngelbe, fast grasgrüne Färbung, die durch Kochen gelber wird und ein schmutzig amorpher Niederschlag.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

St. Petersburg, im December 1883.

Laboratorium der kaiserlichen Ingenieur-Akademie.

535. H. Wichelhaus: Zur Geschichte der krystallisirten Base aus Methylviolett.

(Eingegangen am 28. December.)

Als ich vor einiger Zeit mittheilte, dass man aus Dimethylanilin mittelst Chloranil eine krystallisirte, bei 190^0 schmelzende Farbbase erhalten könne und dass diese Base auch in dem bekannten Methylviolett enthalten sei, erwähnte ich zugleich, dass die HHrn. O. Fischer und German meine erste Notiz über diesen Gegenstand zu deuten versucht hätten, ohne das Richtige zu treffen; ich bezeichnete dann die Grenze unserer Arbeitsgebiete in mir geläufiger Form.

Nach der neuesten Veröffentlichung der HHrn. O. Fischer und G. Körner ¹⁾ bin ich leider genöthigt, mehr auf Deutlichkeit, als auf Höflichkeit des Ausdrucks Werth zu legen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2904.