

503. Th. Wilm: Zur Analyse von Platinerz.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ogleich wir für die Gewinnung und Scheidung von reinem Platin aus seinen Erzen für technische Zwecke schon seit geraumer Zeit eine recht gute Methode¹⁾ besitzen, deren Princip sich bekanntlich auf eine von Claus gemachte Beobachtung stützt, nach welcher sich die Chloride einiger Platinmetalle durch Kochen mit Natronlauge leicht in durch Chlorammonium nicht fällbare niedere Chlorüre überführen lassen, eine Reaction, welche das Platinchlorid nicht oder unvergleichlich schwieriger erleidet, ermangelt es dennoch einer praktischen und dabei exacten analytischen Methode, sei es nur für die Bestimmung des Platins allein, oder was für technische Zwecke ebenso wichtig wäre, für die des Gesamtgehaltes edler Metalle, soweit sie durch Königswasser mit Hinterlassung von Osmiridium und Bergart in Lösung gehen. Leider kann auch der eben angedeutete Weg zur Scheidung durch Kochen der Erzlösung mit Natronlauge keinen Anspruch auf analytische Genauigkeit machen, da wir kein Kriterium für die vollständige Umwandlung der Chloride — mit Ausnahme des Platinchlorids — in Sesquichloride besitzen; das Kochen mit Natronlauge, von welchem immer ein Ueberschuss genommen werden muss, wenn die Umwandlung vollständig erfolgen soll, kann ferner leicht zu weit ausgedehnt werden, wodurch auch wechselnde Mengen von Platinchlorid zu Chlorür reducirt werden und als solche nicht durch Chlorammonium fällbar in der Mutterlauge bei den anderen Metallen verbleiben; aber die Gewinnung oder Bestimmung derselben, wenn sie überhaupt möglich, wird um so schwieriger, als das relative Mengenverhältniss des Platins zu den anderen Metallen ein ganz anderes geworden ist; aus solchen Gemengen wäre eine neue Scheidung etwa auf demselben Wege unausführbar in Folge von Massenwirkung und der Eigenthümlichkeit der Platinmetalle, unter gewissen Umständen und Mischungsverhältnissen gegen Reagentien ein verschiedenes Verhalten zu zeigen. Handelt es sich um reineres Werkplatin, wie bei der Verarbeitung alter Münzen, Blech, Draht und Abfälle, so lässt sich das Platin nach obiger Methode sehr vollständig und rein gewinnen und fast auch sicher bestimmen, weil andere Metalle in geringer Menge, unedle dagegen so gut wie gar nicht vorhanden sind; ganz anders verhält es sich bei der Prüfung der Erze selbst auf ihren Gehalt, sei es an Platin allein oder an Edelmetall allgemein. Abgesehen davon, dass wir noch zu wenig Beobachtungen darüber besitzen, in welcher Art und wie weit das Verhalten der Platinmetalle in einem solchen

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

Gemenge höchst verschiedenartiger Stoffe, wie es eine Lösung von Platinerz ist, zu gewissen Reagentien modificirt wird, wie ferner das in den Erzen stets wechselnde Mengungsverhältniss der einzelnen Metalle zu einander die analytischen Resultate beeinflussen kann, kommen hierbei noch jene früher von mir wiederholt bezeichneten Fähigkeiten einzelner Verbindungen von Platinmetallen untereinander oder gegenüber anderen unedlen Beimengungen in Betracht, demzufolge erstere beim Fällen wechselnde Quantitäten der letzteren mitreissen und so zähe festhalten, dass sie nicht mehr durch Auswaschen davon zu trennen sind. Wie ich mich unzählige Male überzeugt und weiter unten zeigen werde, ist dies hauptsächlich mit dem Eisen der Fall, welches in den Platinerzen in so beträchtlicher Menge vorkommt. Durch diesen störenden Einfluss des Eisens und wahrscheinlich auch anderer Metalle (Cu, Ni, Ag) werden die Bestimmungen der einzelnen Platinmetalle oft ganz unrichtig. Da es nun technisch oft ebenso erwünscht ist, im Allgemeinen die Gesammtmenge edler Platinmetalle zu kennen, welche in den Königswasserauszug gehen, so schien es mir wichtig, nach einer Methode zu suchen, welche es gestattet, von vornherein die unedlen Beimengungen möglichst in einer Operation zu entfernen, wonach es dann ein Leichtes erschiene, in einer nur Platinmetalle enthaltenden Flüssigkeit für das Platin oder für alle zusammen ein einfaches Verfahren der Bestimmung zu finden. Leider besitzen wir aber kaum ein einziges Reagens, welches ausser den unedlen Metallen nicht auch theilweise das eine oder das andere der edlen fällt, und wenngleich auch den sichersten Angaben nach dies oder jenes Reagens in einer bestimmten Weise auf letztere einwirkt, werden in den Fällen grosser Beimengungen anderer Körper, wie in der Erzlösung, die Erscheinungen sehr modificirt, meist in dem Sinne, dass Metalle, welche z. B. durch ein gewisses Reagens an und für sich nicht fällbar sind, bei Gegenwart anderer Oxyde mit in den Niederschlag eingehen. Inwieweit dies namentlich für das Platin selbst und für einige andere seiner Begleiter gegenüber einigen der gebräuchlichsten Reagentien eintritt, welche im Uebrigen mit den unedlen Metallen durchweg unlösliche Niederschläge bilden, dagegen aber einige Platinmetalle nicht oder nur unter besonderen Bedingungen fallen, habe ich im Folgenden, soweit mir es das vorhandene Material erlaubte, für kohlen-saures Natron, phosphorsaures Natron, kohlen-sauren Baryt und Schwefelwasserstoff untersucht und die Resultate mit den nach bekannten Methoden: durch Fällung des Platins — direct oder nach Kochen mit Natron — mit Ammoniumchlorid erhaltenen, verglichen. Wie man sieht, ergiebt sich aus den gewonnenen Resultaten, dass wir sehr weit davon entfernt sind, für die Analyse des Platinerzes eine einiger-massen genaue Methode zu besitzen, ja dass wir nicht einmal für den Hauptbestandtheil des Erzes — für das Platin — ein Verfahren em-

pfählen können, nach welchem man dasselbe in einer Operation quantitativ und rein aus der Erzlösung abscheiden kann. Nach den in Rose's Handbuch ausführlich angegebenen Reactionen der einzelnen Platinmetalle gegen Natriumcarbonat, Natriumphosphat und Baryumcarbonat müssten die betreffenden Niederschläge dieser Salze in einer Erzlösung ausser etwas Palladium und allem Rhodium, vielleicht auch noch wechselnden Mengen von Ruthenium, sämtliche unedle Beimengungen, das Filtrat aber namentlich alles Platin und die übrigen Platinmetalle enthalten, wie folgende kurze Zusammenstellung zeigt¹⁾:

	Na_2CO_3	Na_2HPO_4	BaCO_3
Pd .	kein Niederschlag	erst nach einiger Zeit	kein Niederschlag
Rh .	nach einiger Zeit		vollständig
Ir .	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag
Ru .	in Sesquioxidlösungen zum Theil		unbekannt
Pt .	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag

In Wirklichkeit ergibt sich aber, dass das Verhalten der Metalle ein etwas anderes ist, wenn sie in der Erzlösung untereinander und mit den unedlen Metallen gemengt sind, denn der durch eines der angeführten Salze entstandene Niederschlag enthält stets beträchtliche Mengen der anderen Platinmetalle, welche an und für sich in reinem Zustande nicht von dem betreffenden Reagens gefällt werden. Auch in Bezug auf das Platin scheint es kaum sicher zu sein, dass es dabei quantitativ ohne Veränderung in Lösung bleibt.

Bevor ich die bei Anwendung verschiedener Verfahren erhaltenen Zahlenresultate zusammenstelle, seien noch einige Bemerkungen vorausgeschickt.

Das Material bestand aus 50.2578 g uralischen Platinerzes, wie es im Handel vorkommt; nach Auflösung derselben in Königswasser blieben im Ganzen 2.1044 g unlöslichen, gewöhnlich als Osmiridium und Bergart genannten Rückstandes nach; die vom Ueberschuss der Säure durch Concentriren befreite Lösung wurde auf einen Liter gebracht und zur jedesmaligen Analyse 50 ccm davon vermittelt einer Pipette abgemessen. Der Literkolben war vorher bei ca. 18° C. mit derselben, zu allen Abmessungen dienenden Pipette auscalibriert, desgleichen ein 200 ccm haltender graduirter Cylinder. 50 ccm entsprachen demnach 2.51289 g Platinerz.

Die unter 1. angegebenen Resultate sind nach der gewöhnlichen, meist auch technisch angewandten Methode der directen Fällung der concentrirten Erzlösung mit Chlorammonium erhalten, mit dem geringen

¹⁾ Dabei ist das Osmium unberücksichtigt geblieben, da es in die Erzlösung nicht eingehen soll.

Unterschied nur, dass die Erzlösung während der Concentration mit Königswasser versetzt wurde, um alle Platinmetalle in der Form der höchsten Chlorverbindungen, welche durch Chlorammonium fällbar sind, zu erhalten. Aber obgleich reines Iridiumtetrachlorid, sowie Palladiumtetrachlorid beinahe quantitativ durch Chlorammonium fällbar sind, gelingt es dennoch nicht, nach diesem Verfahren alles Iridium und Palladium in den Platinniederschlag zu vereinigen, wie die weiter unten angegebenen Bemerkungen zeigen werden.

2., 3. und 4. geben die Metallbestimmungen nach Fällung der einzelnen Proben mit Natriumcarbonat, Natriumphosphat und Baryumcarbonat in der Kälte; die unter Decantation filtrirten Flüssigkeitsmengen sammt den Waschwässern wurden angesäuert und stark concentrirt, darauf mit Ammoniumchlorid gefällt und der entstandene Niederschlag mit Alkohol wie gewöhnlich ausgewaschen und geglüht.

Einige von diesen Fällungen mit Natriumcarbonat und Natriumphosphat herrührende Filtrate wurden nach dem Abdampfen auf 100 ccm gebracht und davon die eine Hälfte nur, wie eben angegeben, mit Ammoniumchlorid gefällt, während die andere in einer gewogenen Platinschale oder im Tiegel zur Trockne gedampft und der Rückstand stark geglüht wurde. Doch gelang es in keinem Falle trotz Schmelzens der Masse über dem Gasgebläse noch durch Zusatz zum Abdampfrückstand der dreifachen Menge kohlen-sauren Natrons und wiederholtes Schmelzen eine vollständige Zersetzung zu Metall zu bewirken. Beim Ausziehen der grauen, metallisch glänzenden Schmelze mit heissem Wasser und Salzsäure erhielt ich jedes Mal stark gefärbte Lösungen, in denen nachträglich durch Ammoniumchlorid ein stets intensiv rother Niederschlag von Platinsalmiak entstand; das hierbei erhaltene Metall wurde zusammen mit dem aus der Schmelze resultirenden gewogen. Auf diese Bestimmungen beziehen sich die Zahlen der 6. Columnne. Mit diesen Zahlen stimmt recht genügend das Resultat der 5. Columnne; die saure und heisse Erzlösung war in diesem Falle anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt; da sich aber, wie ich darauf weiter unten zurückkommen werde, die Platinmetalle auffallenderweise nicht durch dieses Mittel von Eisen trennen lassen, ferner auch keine Spur vom Kupfer in dem in Wasserstoff geglühten Schwefelwasserstoffniederschlag durch concentrirte Salpetersäure ausziehbar ist, wurden die reducirten Metalle in Königswasser gelöst und darauf mit Ammoniumchlorid gefällt.

Die Bestimmung unter Columnne 7 geschah nach der Methode durch Kochen mit Natronlauge u. s. w. Das Platin wird in den seltensten Fällen frei von Eisen erhalten und wägbare Mengen von Iridium lassen sich immer noch bei darauf folgender Lösung des Schwamms in sehr verdünntem Königswasser nachweisen.

Unter 8. ist noch ein Versuch angeführt, wobei mit Baryumcarbonat in der Wärme und unter längerer Digestion gefällt wurde. Es zeigte sich hierbei entgegen den Angaben von Rose (Handbuch I, 393), nach welchen Platin weder in der Kälte noch in der Wärme durch Baryumcarbonat gefällt werden soll, dass sehr bedeutende Quantitäten desselben ebenfalls in den Barytniederschlag eingehen; denn die im Filtrat enthaltene Metallmenge betrug nur 54.61 pCt.; die salzsaure Lösung des Barytniederschlages gab nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Reduciren der Schwefelmetalle, Lösen derselben in Königswasser und Fällern mit Ammoniumchlorid noch 20.66 pCt. Metall, so dass nach diesem Verfahren im Ganzen 75.27 pCt. gefunden wurden.

Zusammenstellung der analytischen Resultate.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Mit aq. reg. oxydirt und direct mit NH_4Cl gefällt	Fällung mit Na_2CO_3 , im Filtrat mit NH_4Cl	Fällung mit Na_2HPO_4 + aq., im Filtrat mit NH_4Cl	Fällung mit BaCO_3 kalt, im Filtrat mit NH_4Cl	Fällung mit H_2S	Mit Na_2CO_3 od. Na_2HPO_4 gefällt und ein Theil des Filtrates zur Trockne ged. und geglüht. Unzer-setzter Rest mit NH_4Cl gefällt	Kochen mit NaOH u. s. w., Fällern mit NH_4Cl	Fällung mit BaCO_3 in der Hitze
78.91	77.12	77.24	77.62	76.82	76.74	74.78	54.61
78.51	77.57	—	77.11	—	76.84	—	—
—	—	—	77.08	—	76.42	—	—

Diese, sowie zahlreiche andere Analysen, welche mit einer zweiten Probe von Erz in derselben Weise angestellt wurden, deren Resultate ich aber nicht anführe, beweisen, dass die Bestimmung entweder eines Bestandtheils, z. B. des Platins, oder aller edlen Metalle im Platin-erz, je nach der angewandten Methode ein verschiedenes Resultat er-giebt. Aber auch jede einzelne Bestimmung auf einem der ange-ggebenen Wege verdient wenig Vertrauen auf Genauigkeit aus dem-selben Grunde, aus welchem im Allgemeinen bis jetzt kein einziges analytisches Verfahren zur Trennung und Abscheidung der Platin-

metalle exact zu nennen ist. Es haben nämlich diese, sowie eine Reihe anderer während der Verarbeitung von Platinrückständen und -Erzen im Grossen gemachter Beobachtungen gezeigt, dass die Platinmetalle, in welcher Gestalt oder Verbindung sie auch aus Lösungen, wie aus der des Erzes, in welchen mehr oder weniger von anderen Metallen vorhanden, ausgeschieden werden, selten oder niemals rein (wenigstens nicht durch einmalige Fällung) zu erhalten sind, dass sie vielmehr nicht nur, wie ich früher gezeigt, in metallischem Zustand, wenn sie aus ihrer Lösung durch Zink oder Eisen gefällt werden, ganz beträchtliche Quantitäten fremder Beimengungen, welche für sich allein unter denselben Umständen nicht fällbar sind, mitreissen, sondern namentlich auch in der Form ihrer Schwefelverbindungen, Oxyde, Doppelsalze aus der Lösung sehr bedeutende Mengen anderer Körper entziehen, von denen sie nicht durch Auswaschen zu befreien sind, sondern nur durch umständliche Operationen und schwerlich in allen Fällen vollständig getrennt werden können, weil das relative Mengenverhältniss von grösstem Einfluss auf das Verhalten der einzelnen Bestandtheile zu dem jeweilig angewandten Reagens zu sein scheint. Selbst für das Platin, als wichtigsten Theil des Erzes, reichen die gemachten Erfahrungen nicht zum Beweis dafür aus, ob es nicht bei Anwendung oben genannter Reagentien, welche es (ausser Schwefelwasserstoff) alle in reinem Zustande für sich nicht fallen, nicht dennoch in wechselnden Antheilen in den Niederschlag, der die unedlen Metalle enthält, eingeht; denn die qualitative Untersuchung jener Niederschläge erwies stets die Gegenwart beträchtlicher Mengen der anderen Platinmetalle, welche ebenfalls, einzeln für sich genommen, grösstentheils nicht von jenen Reagentien gefällt werden sollen; aber eine kleine Menge von Platin, falls sie einer verhältnissmässig überwiegenden Quantität anderer Platinmetalle beigemischt ist, lässt sich eigentlich gar nicht aus einer solchen Mischung trennen oder zweifellos in ihr nachweisen, da die Reactionen und Abscheidungsmethoden für Platin nur für solche Fälle gelten können, in denen jenes bei weitem an Menge überwiegt, im umgekehrten Falle aber die Eigenschaften desselben oft dermaassen durch die Gegenwart fremder Metalle modificirt erscheinen, dass man oft geneigt sein möchte, zu vermuthen, ein ganz anderes Metall oder eine neue Verbindung vor sich zu haben.

Die folgenden Bemerkungen beziehen sich meistens auf die Resultate, welche die qualitative Untersuchung der durch die angewandten Reagentien hervorgebrachten Niederschläge ergeben hat, sowie auf einige besonders charakteristische Fälle, aus denen der bedeutende Einfluss der Gegenwart verschiedener Mengen von Platinmetallen auf die Nachweisung und das Verhalten anderer unedler Metalle und sonstiger Beimengungen zu ersehen ist.

Von den oben mitgetheilten analytischen Ergebnissen enthält die erste Columne die höchsten Zahlen für den Gesamtgehalt der durch Ammoniumchlorid fällbaren Metalle. Die Ursache davon ist, wie schon angedeutet, weniger in dem Mitfällen des Iridiums zu suchen, als namentlich in der stets bedeutenden Beimengung von Eisen im Niederschlag durch Ammoniumchlorid, welches sich durch kein Auswaschen entfernen lässt, am wenigsten mit Alkohol, wie es immer geschieht, weil der Niederschlag und besonders der Iridiumsalmiak in Wasser zum Theil auflöslich ist. — Aus demselben Grunde darf man auch ein Auskochen mit Salzsäure, welches am ehesten das Eisen entfernen würde, nicht anwenden. Diese Beimengung von Eisensalzen zeigt sich am besten beim nachherigen Glühen des vermittelst der Pumpe mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlages im Porzellantiegel; die untere Fläche des Tiegeldeckels bedeckt sich bald mit einem starken, rothgelben Anflug, der nach starkem Glühen violett-roth aussieht und Eisenoxyd ist. Ein Auskochen des geglühten Metallschwamms mit Salzsäure führt auch nicht zum Ziele, da das Eisen dadurch nicht gelöst wird. Nur durch wiederholtes Lösen des Schwamms und Wiederfällen kann ein eisenfreies Metall erhalten werden.

Ganz ähnliche Beobachtungen habe ich bei jeder Verarbeitung der mit Eisen gefällten Platinrückstände gemacht; man kann dieselben hintereinander mit Säuren und Königswasser ausziehen, und dennoch bleiben im unlöslichen Rückstande beträchtliche Mengen von Eisen, welches demnach in einer ganz besonders beständigen Verbindungsform, etwa ähnlich wie im natürlichen Erze, in den Platinmetallen enthalten ist. Dasselbe eigenthümliche Verhalten habe ich auch bezüglich des Goldes constatirt, als ich gelegentlich 100 g solcher mit Salzsäure, Salpetersäure und endlich mit Königswasser extrahirter gefällter Platinrückstände zur Gewinnung von Rhodium¹⁾ und Iridiumsalzen mit Kochsalz gemengt im feuchten Chlorstrom aufschloss. Ein Theil des Rhodiums wird aus den Salmiakdoppelsalzen durch Krystallisation gewonnen, der andere bleibt in dem dunkelrothen Niederschlag durch Salmiak, woraus er nicht durch einfaches Auswaschen zu entfernen ist, sondern nur durch wiederholtes Auskochen, theilweises Auflösen und Wiederabscheiden des Iridiumsalmiaks. In den Mutterlaugen des Rhodiumsalzes war ausser Eisen, Kupfer und wahrscheinlich

¹⁾ Das geeignetste Material zur Rhodiumgewinnung sind gerade jene Auszüge der mit Eisen gefällten Rückstände, welche durch längeres Behandeln derselben mit Salzsäure oder Salpetersäure an der Luft erhalten werden. Wie ich früher gezeigt, lösen sich die feinvertheilten Metalle, Rhodium, Palladium und in geringen Mengen auch Iridium sehr leicht aus einem Gemenge auf, wobei namentlich für möglichst häufige Berührung der Metalle mit der Luft Sorge zu tragen ist.

auch Spuren von Nickel noch ein die Lösung gelbfärbendes Metall vorhanden, welches sich schliesslich als Gold auswies und in nicht unerheblicher Quantität rein gewonnen wurde.

Das Gold ist also trotz seiner ausserordentlich leichten Löslichkeit in Königswasser, namentlich in dem feinvertheilten Zustande, wie es in den durch Eisen gefällten Platinrückständen enthalten war, ungeachtet der mit letzteren vorgenommenen Extractionen, in Form einer noch unbekanntenen, höchst beständigen Verbindung in dem Metallgemenge geblieben; in einem ähnlichen Zustande muss sich auch ein Theil des in Königswasser noch leichter als Gold auflösbaren Palladiums befinden, dessen Gegenwart ich auf unzweifelhafte Weise in denselben zuvor extrahirten Rückständen nachgewiesen habe. Dabei habe ich bei der Verarbeitung des vom Rhodiumsalz nach eben angegebener Weise getrennten schwarzrothen Niederschlags durch Salmiak auf Iridium nebenbei die von Wöhler und Mucklé¹⁾ gemachte Beobachtung vollkommen bestätigt gefunden, nach welcher solche dunkelgefärbten Niederschläge durch Ammoniumchlorid, wie sie der Beschreibung nach dem Iridiumsalmiak entsprechen, dennoch zum allergrössten Theil aus Platin neben wechselnden Mengen von Iridium gemengt bestehen, ein Ergebniss, wie es aber in diesem Maasse für jene mit Königswasser wiederholt extrahirten Rückstände kaum zu erwarten war. Ich habe diesen Niederschlag, welchen ich anfangs auch für hauptsächlich aus Iridiumsalmiak bestehend angesehen, mit Aetznatron und Cyankalium behandelt und auf diese Weise, wie ich in einer späteren Notiz mitzutheilen gedenke, eine Trennung des Platins vom Iridium bewirkt, so zwar, dass ich den grössten Theil des Platins frei von Iridium in Form des schön krystallisirenden Doppelsalzes $\text{PtCy}_2\cdot 2\text{KCy}$ gewann. Die letzten Mutterlaugen dieses Salzes schieden statt der durchsichtigen, bläulich irisirenden Krystalle von $\text{PtCy}_2\cdot 2\text{KCy}$ solche von opakem, nicht schillerndem Aussehen und weisser Farbe aus, welche nach der Prüfung des daraus dargestellten Metalles für ein Gemenge oder vielleicht ein Doppelsalz von Platin und Palladium gehalten werden müssen. Das Palladium konnte in diesem Falle, da es in verhältnissmässig grosser Quantität neben Platin vorhanden war, schon sehr leicht an der Löslichkeit in Salpetersäure und besonders gut in Form der charakteristischen, langen, dunkelgrünen Säulen des Chlorürsalzes, $\text{PdCl}_2\cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, sowie des intensiv rothen, krystallinischen Niederschlages durch Ammoniumchlorid als $\text{PdCl}_4\cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ in der oxydirten Lösung des vorigen Salzes nachgewiesen und getrennt werden. Doch bot sich auch in diesem Fall ein auffallendes Beispiel dar, wie unter gewissen Umständen je nach dem relativen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 104, 368.

Mengenverhältniss zweier Platinmetalle bekannte Reactionen derselben sowie die äusseren Eigenschaften ihrer Verbindungen verändert werden. Die Lösung enthielt das Platin als Chlorid, das Palladium als Chlorür, und herrscht ersteres, wie es am häufigsten geschieht, an Menge vor, so lässt es sich sehr leicht durch Chlorammonium vom leichtlöslichen Palladiumsalz trennen; im gegebenen Falle fand entweder ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Metallen statt, oder war Palladium im Ueberschuss vorhanden und Salmiak schied an Stelle des gelben Niederschlages von Platinsalmiak ein Haufwerk von rothgelben Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskop nicht Octaëder, wie zu erwarten war, sondern gut ausgebildete, kurze, platte Säulchen von schön rother Farbe darstellten, wie solche bis jetzt an keinem Platin- oder Palladiumsalz beobachtet worden sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte sich hier, vielleicht auch in Folge von Temperatur- oder Concentrationsbedingungen ein wenig beständiges Doppelsalz beider Metalle gebildet, denn es genügte ein einfaches Erwärmen und Wiederauflösen jener Krystalle in der Mutterlauge zur vollständigen Trennung des Palladiums vom Platin; denn nun schied sich nach dem Erkalten rein gelber Platinsalmiak aus, die darüberstehende Flüssigkeit hatte die dem Chlorürsalz, $\text{PdCl}_2\text{NH}_4\text{Cl}$, eigenthümliche dunkelbraunrothe Farbe und erstarrte bald zum grössten Theil in Form der grünen Säulen des Doppelsalzes.

Was das Iridium anbelangt, so wird es selbst aus der stark concentrirten Königswasser enthaltenden Lösung des Erzes lange nicht quantitativ durch Chlorammonium mit dem Platin gefällt. Da bei allen Bestimmungen gleich nach dem Zusatz von Chlorammonium ein dem Volum der Flüssigkeit ungefähr gleiches an Alkohol zugemischt, nach circa 10—12 Stunden filtrirt und nur mit Alkohol ausgewaschen resp. abgesogen wurde, konnte sich kein Iridiumsalmiak auflösen; dass es aber dennoch fast immer geschah, lehrte die Untersuchung der Filtrate vom Platinsalmiak. Dampft man diese vorsichtig ein, so scheiden sich schwarzrothe Kryställchen aus, die neben Iridium noch eine Menge Platin enthalten. Es kann diese Erscheinung nur von einer theilweisen Reduction der als Chloride, PtCl_4 und IrCl_4 , in der Königswasserlösung bestehenden Metallverbindungen zu Sesquichlorüren oder zu Chlorür durch Alkohol herrühren. Der Aldehyd, dessen Gegenwart sich durch seinen Geruch kundgibt, wirkt dann seinerseits noch kräftiger reducirend. Lässt man eine wässrige Lösung von Iridiumsalmiak mit Alkohol gemengt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so entfärbt sie sich bedeutend, offenbar in Folge einer Reduction der stark tingirten Chloridsalze zu den wenig gefärbten Chlorürverbindungen. Dampft man dann den Alkohol weg und lässt wieder an der Luft stehen, so erfolgt Oxydation, denn es scheiden sich Iridiumsalmiakkrystalle aus. Ein Zusatz von Alkohol,

wie er zur Verhütung einer grösseren Auflöslichkeit immer bei der Fällung von Platin angewandt wird, kann unter Umständen auch eine theilweise Reduction, mithin eine Nichtfällung von mehr oder weniger Platin bewirken, da wir nach Rose (qualitat. Analyse 391) wissen, dass Alkohol Platinchlorid reducirt und das entstehende Chlorür sich mit dunkler Färbung im Chlorid auflöst. Ein zu langes Stehenlassen der mit Ammoniumchlorid gefällten und mit Alkohol versetzten Erzlösung vor dem Filtriren ist daher jedenfalls bei analytischen Bestimmungen nicht zu empfehlen.

Die Trennung kleiner Mengen von Iridium, wie im Platinschwamm, von viel Platin durch verdünntes Königswasser ist ganz ungenau und höchstens nach Wiederholung der Operation mit dem wiedergefällten Platin, ferner bei Anwendung sehr verdünnter Säuren, also unter grossem Zeitaufwand, nur annähernd.

Bevor ich auf die Ergebnisse der qualitativen Untersuchung der durch die Reagentien: Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , BaCO_3 in der Erzlösung hervorgebrachten Niederschläge eingehe, möchte ich in Kurzem auf die ausserordentliche Beständigkeit beim Schmelzen der Natriumdoppelsalze der Platinmetalle aufmerksam machen, wie sie durch Verdampfen der mit Salzsäure angesäuerten Filtrate von den Niederschlägen durch kohlen-saures und phosphorsaures Natron erhalten werden. Diese Abdampfrückstände wurden in einem gewogenen Platinschälchen anfangs schwach, dann stärker zum vollkommenen Schmelzen erhitzt und zuletzt noch eine längere Zeit über dem Gebläse geglüht. Obgleich die erkaltete graue Schmelze farblos erschien und von silberweisssem Metall durchsetzt war, wurde daraus jedes Mal durch Wasser eine stark gefärbte Lösung ausgezogen; die Zersetzung war also sehr unvollständig, selbst nach Zusatz eines Ueberschusses von Soda und erneuertem Schmelzen. Dabei zeigte sich, dass die wässerigen Lösungen, der unzersetzt gebliebenen Antheile mit Salmiak die dunkelsten Niederschläge gaben von ziegelroth bis braunroth, offenbar ein Beweis, dass die Doppelsalze der verschiedenen Platinmetalle sich sehr ungleich schnell in der Hitze zersetzen. Wie man ferner sieht, sind die Resultate der auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen um etwa 1 pCt. niedriger ausgefallen, als die der Columnen 2, 3 und 4, in denen die angesäuerten, concentrirten Filtrate direct mit Chlorammonium gefällt wurden. Den Grund davon habe ich nicht nachweisen können, doch scheint mir die Ursache in der Verflüchtigung eines Bestandtheils zu liegen, wie folgende Beobachtung bestätigt. Als bei einer Schmelzoperation das Platinschälchen mit der Salzmasse mit einem Uhrglase bedeckt wurde, zeigte sich an diesem schon vor dem beginnenden Schmelzen ein gelbröthlicher Anflug, der mit Wasser eine blass-gelbrosa Lösung gab, welche beim Erhitzen in eine unbestimmbar hellgrünliche Färbung überging; die Flüssigkeit entfärbte sich dann bald

gänzlich und zeigte sich ein staubartig aufschwimmendes, graues Pulver, das sich in Salzsäure mit gelblicher Färbung löste; die Lösung schien durch Ammoniak keine Veränderung zu erleiden. Der geringen Menge wegen konnte keine eingehendere Prüfung angestellt werden.

Ich gehe jetzt zu den Resultaten der qualitativen Untersuchung der Niederschläge durch Baryumcarbonat und Natriumcarbonat über, indem ich dabei einige analytische Beobachtungen über das Verhalten der Platinmetalle bei Gegenwart von unedlen Metallen und anderen Beimengungen genauer mittheile, in der Hoffnung, dass diese, wenn auch unvollständigen Resultate in ihrer Weise einen Beitrag zur Kenntniss der Metalle und ihrer Nachweisung bilden könnten.

Hier ist vor Allem auf das eigenthümliche Verhalten des Eisens zu Schwefelwasserstoff hinzuweisen, wenn man entweder die ursprüngliche Erzlösung oder die Filtrate von den Niederschlägen durch Salmiak oder endlich die salzsauren Lösungen der Fällungen durch kohlen-saures Natron und kohlen-sauren Baryt mit Schwefelwasserstoff behandelt. In allen Fällen bewirkt die Ausscheidung der Sulfide der Platinmetalle ein Mitreissen von Eisen in den Niederschlag in ganz bedeutendem Grade. Letzteres sowohl als auch das mitgefällte Kupfer lassen sich aus dem geglühten Niederschlage nicht durch Salpetersäure ausziehen; zu ihrer Nachweisung muss der in Wasserstoff reducirte Niederschlag wieder in Königswasser gelöst und die edlen Metalle mit Chlorammonium gefällt werden.

Die qualitativen Analysen, welche mit den durch oben genannte Reagentien erhaltenen Niederschlägen ausgeführt wurden, ergaben durchgehends, dass die Gegenwart von Platinmetallen die Erkennung anderer Bestandtheile, indem sie deren Eigenschaften bedeutend modificiren, erschwert, und dass ferner eine Trennung in Gruppen nach dem bekannten systematischen Gang der Analyse nicht durchführbar ist, insofern keines der Gruppenreagentien die edlen Metalle (mit Ausnahme vielleicht des Platins) vollständig fällt. Die Fällungen mit Schwefelwasserstoff geschahen stets in heisser, saurer Lösung und unter wiederholtem, anhaltenden Behandeln mit dem Gas. Obgleich die Flüssigkeit nachher vollkommen entfärbt ist, bleiben dennoch namentlich Rhodium und etwas Iridium, sowie Spuren der übrigen Platinmetalle ungefällt; durch Concentriren des Filtrats und zeitweisen Zusatz von Schwefelwasserstoff gelöst, gelangt es noch, einen Theil derselben auszuscheiden. Nach der Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlags mit gelbem Schwefelammonium bleibt immer ein bedeutender Theil der Platinmetalle ungelöst nach; nur Schwefelpalladium löst sich am leichtesten in Schwefelammonium auf und mit ihm zugleich Schwefelkupfer in so beträchtlichen Mengen, wie es bei Abwesenheit von Platinmetallen niemals zu constatiren ist. Eisen wird, wie oben gezeigt, jedes Mal

von den Platinmetallsulfiden mitgerissen und lässt sich aus dem Niederschlag nicht durch Ausziehen mit Säuren entfernen.

Im Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag fallen Ammoniak mit Schwefelammonium ausser allem Eisen, Aluminium und Spuren von Nickel, sämmtliches vorher durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagenes Rhodium. Behandelt man diesen Niederschlag, wie bei der Trennung von Nickel und Kobalt von den übrigen Metallen der dritten und vierten Gruppe mit verdünnter Salzsäure, so bleibt stets ein beträchtlicher, schwarzer, unlöslicher Rückstand nach, welcher Rhodium mit Eisen in sehr fester Verbindung enthält neben Spuren von Nickel, dessen Nachweisung aber neben diesen Metallen sehr schwer ist. Kobalt habe ich niemals finden können. Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlag scheint auch noch Spuren eines Platinmetalles zu enthalten.

Die Nachweisung und Erkennung der verschiedenen Platinmetalle (eine Trennung ist bei den meist kleinen Quantitäten nicht ausführbar) gelingt am besten auf Grund der äusseren Eigenschaften ihrer wohlcharakterisirten Doppelsalze, welche aus der concentrirten Lösung in Königswasser durch Chlorammonium ausgeschieden werden. Die aus den Niederschlägen durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erhaltenen, mit Wasserstoff reducirten, in Königswasser unlöslichen Metallgemenge werden, mit wenig Chlornatrium gemischt, im Strome feuchten Chlorgases unter Erwärmen aufgeschlossen, die wässrige Lösung der entstandenen Natriumdoppelsalze concentrirt, zur Oxydation mit Königswasser erwärmt und kalt mit Chlorammonium versetzt. Das Mikroskop giebt dann das einzige untrügliche Mittel ab, kleine Mengen von Platin, Iridium, Rhodium und Palladium zu erkennen. In allen Fällen konnte z. B. das Rhodium in dem in verdünnter Salzsäure unlöslichen Theil des Schwefelammoniumniederschlages, neben viel Eisen und wenig Nickel, die äusserst fest mit ihm verbunden sind, auf die angegebene Weise unzweifelhaft an der charakteristischen sechs- oder dreieckigen Form der tafelförmigen, himbeerrothen Krystalle nachgewiesen werden. Ein solches aus Rhodium und Eisen bestehendes, mit Wasserstoff aus den Schwefelverbindungen reducirtes Gemenge ist deutlich magnetisch.

Ganz besonders merkwürdig ist aber das Verhalten der Platinmetalle, bei ihrer Fällung mit Schwefelwasserstoff aus einer stark sauren Lösung, welche noch andere Salze enthält, solche Verbindungen mitzureissen und ausserordentlich zähe festzuhalten, die sonst unter keinen Umständen durch jenes Gas eine Veränderung erleiden. Ich meine das eigenthümliche Eingehen von Baryum, in einer mir unbekanntem Verbindungsform, in die Sulfide der Platinmetalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung der Niederschläge durch kohlen-sauren Baryt niedergeschlagen sind. Trotz vollkommensten

Auswaschens der Schwefelmetalle enthalten diese stets eine grosse Menge einer Baryumverbindung, deren Existenz sich in der Form von schwefelsaurem Baryt (bis zu 7 pCt.) nachweisen lässt, wenn man das in Wasserstoff reducirte Metallgemenge mit Chlornatrium und Chlor aufschliesst und die Schmelze in Wasser löst; das hierbei unlöslich zurückbleibende graue oder weisse Pulver ist schwefelsaurer Baryt¹⁾.

Zum Schluss sei noch einiger Versuche erwähnt, welche eine Trennung der edlen Metalle von den Beimengungen in der Lösung des Platinerzes durch Elektrolyse erzielen sollten, und die ich hier, ungeachtet ihrer Unvollkommenheit, mittheile, weil manche hierbei gemachten Erfahrungen für künftige Untersuchungen in dieser Richtung möglicherweise Fingerzeige darüber abgeben könnten, wieviel man sich von einer elektrolytischen Abscheidung der Platinmetalle zum Zweck analytischer Bestimmung derselben versprechen darf und welche Bedingungen dabei zu erfüllen sind.

Ich habe mich dazu einer grösseren Clamond'schen Thermobatterie bedient, welche übrigens einen sehr schwachen Strom gab (etwa 20—30 ccm Knallgas per Stunde). Die Pole bildeten zwei an dicke Platindrähte befestigte Platinbleche; beide wurden vor jedem Versuche gewogen. Es zeigte sich bald, dass wenigstens unter den von mir eingehaltenen Bedingungen eine Abscheidung der edlen Metalle in stark saurer Lösung frei von den unedlen nicht möglich ist. Trotz der Schwäche des Stromes legt sich das elektrolytisch ausgeschiedene Metall nicht fest genug an den Pol, dass nicht ein Theil desselben schon durch einfaches Abspülen mit Wasser abgeblättert wird, was in noch stärkerem Grade geschieht, wenn der Pol nach Entfernung aus der Lösung und Abwaschen über der Flamme getrocknet wird. Die ersten Versuche machte ich mit abgemessenen Theilen der-

¹⁾ Da ich bei allen ähnlichen Operationen, von denen eine zur Bestätigung mit einem aus einer grossen Menge concentrirter Erzlösung erhaltenen Niederschlage durch Baryumcarbonat angestellt war, immer wieder jenes weisse, in Alkalien und Säuren (ausser in ganz concentrirter, heisser Schwefelsäure) unlösliche Pulver bekam, dessen Natur ich aber wegen seiner grossen Beständigkeit zu verschiedenen Reagentien nicht gleich feststellen konnte, und auch nach der angegebenen Gewinnungsart ein Verdacht einer derartigen Beimengung ausgeschlossen war, habe ich mich leider veranlasst gesehen, vor einiger Zeit in diesen Berichten XVI, 1298 eine vorläufige Mittheilung über jenen damals mir noch unbekanntem Körper zu machen. Jedenfalls findet diese eigenthümliche Erscheinung der Fällung von Barytsalzen durch Schwefelwasserstoff ihr Analogon in dem Verhalten der Platinmetalle zum Eisen, wie es oben angedeutet war, und kann nur auf eine Art Contact- oder Oberflächenwirkung zurückzuführen sein. Bei dieser Gelegenheit möchte ich die verhältnissmässig leichte Löslichkeit von selbst geglühtem schwefelsaurem Baryt in heisser, concentrirter Schwefelsäure hervorheben.

selben Erzlösung, welche zu den oben angeführten Analysen gedient hatte, und zwar in salzsaurer Lösung, in der Hoffnung, auf diese Weise alles Eisen in Lösung zu erhalten und das mit abgeschiedene Kupfer nachher durch einfaches Einlegen des Poles in warme Salpetersäure zu entfernen. Doch erfolgte weder das Eine noch das Andere; denn beide Metalle werden zugleich mit den Platinmetallen am Pol abgeschieden und zwar in so inniger Verbindung mit letzteren, dass selbst heisse, concentrirte Salpetersäure nichts aus denselben auszieht. Während der Elektrolyse wird am andern Pol Chlor frei, doch bleibt das Gewicht dieses Poles genau dasselbe, wie vor der Elektrolyse. Die Flüssigkeit wird ferner in dem Maasse, als sich die Metalle am negativen Pol abscheiden, nicht farblos, wie man erwarten sollte, sondern immer intensiver roth, und bleibt weinroth gefärbt, wenn sich, wie die Wägung ergibt, schliesslich so viel Metall abgeschieden hat, als nach Maassgabe der übrigen Analysen überhaupt erwartet werden kann, selbst wenn man auf die freilich nicht bestimmten Quantitäten mitabgeschiedenen Eisens und Kupfers Rücksicht genommen hat. Wie die genauere Untersuchung der zu verschiedenen Zeiten während der Elektrolyse erfolgten metallischen Niederschläge ergeben hat, scheint die Ausscheidung der einzelnen Bestandtheile der Erzlösung sehr ungleichmässig schnell vor sich zu gehen; sie folgen sich vielmehr, wahrscheinlich entsprechend ihrer relativen Gewichtsmenge im Erz, der Reihe nach, so zwar, dass die ersten am Pol abgeschiedenen Antheile etwa 70—80 pCt. der ganzen Quantität an edlen Metallen reines Platin bilden, dem aber dennoch Kupfer und Eisen beigemischt sind; denn löst man die vom Pol abgeblätternen Metalltheile aus der ersten Periode der Operation in Königswasser und fällt mit Salmiak, so erhält man einen ausserordentlich rein gelben, hellen Niederschlag von Platinsalmiak, wie er nur aus ganz reinem Platin gewonnen werden kann; die über dem Platinsalmiak stehende klare Flüssigkeit enthält grosse Mengen von Eisen und Kupfer. Elektrolysiert man die Lösung weiter und prüft auf dieselbe Weise die nun zur Abscheidung gelangenden Metalle, so zeigt sich schon zum Theil an ihrer nur theilweisen Löslichkeit in Königswasser, als auch an der stark rothen Färbung des gelösten Theils durch Salmiak, dass in dem letzten Stadium der Elektrolyse hauptsächlich die das Platin begleitenden Metalle niedergeschlagen werden, was überdies weit langsamer geschieht, als mit den ersten, fast nur reines Platin enthaltenden Mengen. Trotz sehr langer Einwirkung des Stromes gelingt es nicht, die Lösung gänzlich zu entfärben, und in der That enthielt diese, wie auch die röthliche Färbung anzeigte, Iridium neben noch einem stark tingirenden Metalle, möglicherweise Ruthenium.

Die hier aufgezählten Erfahrungen lassen es nicht unmöglich erscheinen, vielleicht eine Trennung der Platinmetalle mit Hilfe des Stroms in ähnlicher Weise im grossen Maassstabe zur schnellen und

leichten Gewinnung von sehr reinem Platin zu bewirken, da die Beimengungen von Eisen und Kupfer zum elektrolytisch ausgeschiedenen Platin bei dem darauffolgenden Schmelzen im Kalktiegel vor dem Knallgasgebläse verschlackt werden und nicht in das edle Metall eingehen.

Da das Kupfer sich bekanntlich bei Gegenwart von viel freier Salpetersäure elektrolytisch nicht ausscheiden lässt, habe ich die Elektrolyse in salpetersaurer Lösung zu führen versucht, ohne aber wesentlich andere Resultate wie vorher zu erzielen. Zu dem Zwecke wurde eine abgemessene Quantität der Erzlösung mehrmals mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, um in salpetersaure Salze zu verwandeln, und die Lösung des Abdampfrückstandes vor der Elektrolyse noch mit einem Ueberschuss von Salpetersäure versetzt. Trotzdem trat während der Einwirkung des Stromes deutlicher Chlorgeruch auf, ein Beweis, wie schwer die Chloride durch Salpetersäure zersetzt werden. Die salpetersaure Lösung ist heller gefärbt, wie eine Chloridlösung entsprechender Concentration; während der Elektrolyse verändert sie allmählig ihre Farbe, indem sich am Sauerstoffpol schwere, dunkelrothbraune Streifen herabgleiten lassen, die sich am Boden des Gefässes ablagern, so dass die Flüssigkeit bald in zwei von einander getrennte, verschiedenartige Schichten getheilt erscheint, nämlich in die untere, specifisch schwerere, dunkelrothe und die hellere obere. Mischt man beide Schichten durcheinander, so erhält man wieder die ursprünglich helle Färbung, jedoch nur im Anfang, denn mit dem weiter fortschreitenden Electrolysiren nimmt die Lösung eine immer reinere, rothe Färbung an, und gegen das Ende des Versuchs kann eine fast vollständige Entfärbung erzielt werden. Im Uebrigen stimmten die Resultate (auch quantitativ) vollkommen mit denen der Elektrolyse in salzsaurer Lösung überein; das Gewicht des Pols, an welchem sich Chlor ausgeschieden, war constant geblieben; Kupfer und Eisen hatten sich, wie im vorigen Versuch, ebenfalls zusammen mit den Platinmetallen niedergeschlagen, welche sich übrigens in salpetersaurer Lösung fester an den Pol anzulegen scheinen, als in der Lösung der Chloride. Auch die Reihenfolge, in der die einzelnen Metalle zur Abscheidung gelangen, schien dieselbe zu sein, wie oben beschrieben; Iridium und wahrscheinlich Ruthenium bleiben am längsten in der Lösung.

Es ist im Allgemeinen bemerkenswerth, dass dieselben Erscheinungen einer besonderen Oberflächenattraction, welche Verbindungen der Platinmetalle beim Fällen derselben aus ihren Lösungen durch verschiedene Reagentien auf andere Metalle ausüben, die an und für sich oder bei Abwesenheit der Platinmetalle nicht von jenen Reagentien gefällt werden, sich in sehr ähnlicher Weise auch bei der Elektrolyse

wiederholen und dieselbe zur analytischen Bestimmung der edlen Metalle in Platinerz (wenigstens unter den angeführten Bedingungen) wenig anwendbar erscheinen lässt, aus demselben Grunde, aus welchem alle bis jetzt angewandten Methoden der Trennung unzulänglich sind,

St. Petersburg, im September 1885.

Chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Nicolai-Ingenieur-Akademie.

504. H. Klinger und R. Pitschke: Ueber *m*-Dinitroazoxybenzol und *o*-Azoxytoluol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich unserer Arbeiten über einige aromatische Azoxy- und Azoverbindungen¹⁾ sahen wir uns veranlasst, die Angaben über die Einwirkung alkoholischer Laugen auf Dinitrokörper von neuem zu prüfen, ferner haben wir zum Vergleich mit *p*-Nitrotoluol nun auch *o*-Nitrotoluol mit methylalkoholischem Natron behandelt. Die bisher gewonnenen Resultate theilen wir im Folgenden kurz mit.

m-Dinitroazoxybenzol, $C_6H_4(NO_2)---N_2O---C_6H_4(NO_2)$.

Ueber die Einwirkung alkoholischen Alkalis auf Dinitrobenzol und auch Dinitrotoluol liegen Angaben von W. Michler²⁾ vor, welche allerdings zu einer Wiederholung dieser Versuche nur sehr wenig einladen. Obgleich Michler sich vorgenommen hatte, auch Körper, die nicht zu den sogenannten »schönen« gehören, einer näheren Untersuchung zu würdigen und an den Diazoxybenzoësäuren diesen Vorsatz mit Erfolg ausführte, so hat er doch im vorliegenden Falle trotz langer Bemühungen die entgegenstehenden Schwierigkeiten nicht überwinden können. Die Producte waren schwarz, amorph, von wechselnder Zusammensetzung und liessen sich nicht in krystallisirte Verbindungen überführen.

Auch wir erhielten beim Behandeln von Dinitrobenzol mit äthylalkoholischer Natronlauge nur dunkel gefärbte, unlösliche, indifferente

¹⁾ Diese Berichte XV, 865; XVI, 941; XVII, 2439.

²⁾ Diese Berichte VII, 420; vergl. auch VI, 746.