

bis XVI der obigen Tabelle für Beryllium ein Aequivalent von 4.514
 oder $\overset{\text{II}}{\text{Be}} = 9.028$, wenn $\text{O} = 15.96$ gesetzt wird; unter der Annahme
 von $\text{O} = 16$, ergibt sich das Atomgewicht des Berylliums gleich 9.05.

Es ist schon in unserer ersten Abhandlung über das Beryllium
 und eingangs dieser Mittheilung darauf hingewiesen worden, dass vor
 der Bestimmung des Berylliumäquivalentes aus der bisher für rein
 gehaltenen Beryllerde noch eine Beimengung entfernt werden konnte,
 und man sieht ein, dass jene Verunreinigung der so leichten Beryll-
 erde mit einem feuerfesten Oxyd das Aequivalent des Berylliums bisher
 stets erhöhen musste. Der von uns gefundene Werth ist dements-
 prechend auch bedeutend niedriger, als das früher zumeist gebräuch-
 liche Awdejew'sche Atomgewicht $\text{Be} = 9.22$, und auch noch um
 etwas geringer, als die von Nilson und Petterson gefundene Zahl
 9.081¹⁾. Woraus der den meisten Beryllerden beigemengte Körper,
 welcher konzentrirten sauren Berylliumchloridlösungen jene gelb-
 lich-grüne Farbe verleiht, besteht, können wir zur Zeit aus Mangel
 an Material noch nicht entscheiden. Es sind jedoch grössere Mengen
 von Beryllmineral in Arbeit genommen, so dass wir uns vorbehalten,
 in einiger Zeit auch über diesen Gegenstand Näheres mitzuthellen.

408. Karl Seubert und K. Kobbé: Ueber die Zusammen- setzung einiger Doppelsalze des Rhodiums.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.
 (Eingegangen am 6. August.)

Eine Arbeit über das Atomgewicht des Rhodiums²⁾ gab uns in
 der letzten Zeit Veranlassung, einige Doppelsalze dieses Elementes
 darzustellen, über deren Zusammensetzung sich in der chemischen
 Literatur widersprechende oder nur unvollständige Angaben finden.
 Wenn auch eine eingehendere Untersuchung dieser Verbindungen zur
 Zeit nicht in unserer Absicht lag, so wurden doch sorgfältige Ana-
 lysen derselben ausgeführt, da uns daran lag, ein Urtheil über ihre
 Verwendbarkeit zur Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums zu ge-
 winnen. Das Ergebniss derselben mag hier eine Stelle finden, um so

¹⁾ $\text{O} = 15.96$.

²⁾ Dieselbe ist abgeschlossen und wird in nächster Zeit veröffentlicht
 werden. Für das Atomgewicht des Rhodiums wurde der Werth $\text{Rh} = 102.73$
 gefunden.

mehr, als zur Darstellung dieser Verbindungen von ganz reinem Rhodium ausgegangen wurde, dieselben mithin einen hohen Grad der Reinheit beanspruchen können.

Die hier zu besprechenden Salze sind Kaliumrhodiumchlorid, ferner das Doppelsalz von Rhodiumsulfid mit Natriumsulfid und endlich ein Doppelsalz von Rhodiumsulfat mit Natriumsulfat.

1. Kaliumrhodiumchlorid.

Fein zertheiltes, schwammförmiges Rhodiummetall wurde mit dem doppelten Gewichte reinen Chlorkaliums innig gemischt und das Gemenge nach der Wöhler'schen Methode im Chlorstrom aufgeschlossen. Aus der wässerigen, von der geringen Menge unangegriffenen Metalls durch Abfiltriren getrennten Lösung schieden sich beim Eindunsten im Vacuum kleine tiefrothe, glänzende Krystalle ab, welche, wie die Analyse ergab, das schon von Berzelius erhaltene Tetrakaliumrhodiumchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_4\text{Rh}_2\text{Cl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ darstellten.

3.0189 g des Salzes hinterliessen nach der Reduction im Wasserstoff, bei welcher reichlich Wasser auftrat, 0.8275 g oder 27.40 pCt. Rhodium und 1.1971 g oder 39.65 pCt. Chlorkalium.

	Ber. für $\text{K}_4\text{Rh}_2\text{Cl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
2 Rh ¹⁾	27.35	27.40 pCt.
4 K Cl	39.62	39.65 »

Es stimmt dies mit den Angaben von Berzelius überein, wonach dieses Salz zwei Mol. Wasser enthält (wie auch das entsprechende Tetrammoniumrhodiumchlorid, $(\text{NH}_4)_4\text{Rh}_2\text{Cl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), wogegen es nach einer neueren Angabe von E. Leidié ²⁾ wasserfrei krystallisiren soll. Aus der Mutterlauge des soeben erwähnten Salzes wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure der grössere Theil des Chlorkaliums ausgefällt, die Lösung durch Absaugen davon getrennt und im Vacuum weiter eingeeengt. Es krystallisirten aus ihr nunmehr stark glänzende, klare, dunkelrothe, schwerlösliche, nadelige Prismen, welche bei der Aufbewahrung über Phosphorperoxyd bald heller roth und trübe wurden. Die Metallbestimmung führte für dieses verwiterte Salz auf die Formel



0.7462 g Substanz ergaben 0.1688 g oder 22.62 pCt. Rhodium.

	Ber. für $\text{K}_6\text{Rh}_2\text{Cl}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
2 Rh	22.38	22.62 pCt.

¹⁾ Das Atomgewicht des Rhodiums ist in den hier mitgetheilten Analysen stets = 102.73 angenommen.

²⁾ Compt. rend. 106, 1079.

Das unverwitterte Salz war demnach wohl das von Claus durch Verdunsten einer mit Chlorkaliumlösung versetzten Lösung von Rhodiumchlorid erhaltene Hexakaliumrhodiumchlorid mit 6 Mol. Krystallwasser, $K_6Rh_2Cl_{12} \cdot 6H_2O$, das bei gewöhnlicher Temperatur die Hälfte seines Wassers verlor und in das dem Hexammoniumrhodiumchlorid, $(NH_4)_6Rh_2Cl_{12} \cdot 3H_2O$ analog zusammengesetzte wasserärmere Salz überging. Es werden hierdurch die Angaben von Claus bestätigt, wenn auch Leidié¹⁾ weder das eine noch das andere dieser Hexakaliumrhodiumchloride erhalten konnte.

Die nachgewiesene Existenz dieser Salze von wechselndem Wasser- und wechselndem Kaliumgehalt liess uns auf die Anwendung derselben zur Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums verzichten.

2. Natriumrhodosulfit.

Dieses Salz diente als Ausgangsmaterial zur Darstellung des unten zu besprechenden Doppelsulfates; zugleich sollte hierbei ein Aufschluss darüber gewonnen werden, ob unser Rhodium wirklich ganz frei von Iridium war. Das reine Rhodiummetall wurde mit Chlornatrium gemengt im Chlorstrom aufgeschlossen, die Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas vom grössten Theile des Chlornatriums befreit und das Filtrat nach Bunsen's Vorschrift²⁾ mit einem grossen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von saurem Natriumbisulfit versetzt. Die erst rothe Flüssigkeit verfärbte sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade bald und schied einen voluminösen, bei längerer Digestion aber dichter werdenden Niederschlag aus, der dann blassgelblich mit einem Stich ins Grünliche gefärbt erschien, so dass er im Ansehen täuschend dem Chloropurpureorhodiumchlorid, $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$, von Jörgensen gleich. Das Auswaschen geschah mit kaltem Wasser, in welchem das Salz zunächst fast unlöslich ist; bei länger fortgesetztem Auswaschen jedoch beginnen die Waschwässer trübe durchs Filter zu gehen. Getrocknet wurde der Niederschlag über Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Salz löst sich selbst in heissem Wasser nur sehr spärlich zu einer trüben Flüssigkeit, leicht dagegen beim Erwärmen mit Salpetersäure unter Entwicklung von schwefliger Säure zu einer gelblichen Lösung, die auf Zusatz von etwas Salzsäure die rothe Farbe der Rhodiumsesquioxidsalzlösungen annimmt und nunmehr auf Zusatz von Ammoniak das gelbe wasserhaltige Rhodiumsesquihydroxyd, $Rh_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$, abscheidet. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Salz zu einer braunen Flüssigkeit, die nach dem Abrauchen

¹⁾ Compt. rend. 106, 1079.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 279.

der überschüssigen Säure das unten näher zu besprechende Rhodiumdoppelsulfat nebst Natriumsulfat zurücklässt.

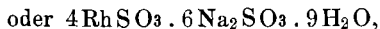
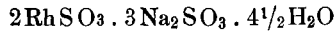
Die Analyse des Salzes geschah in der Weise, dass die abgewogene Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen und in dem wässrigen Auszuge der Schmelze die entstandene Schwefelsäure in üblicher Weise als Baryumsulfat bestimmt wurde. Das unlöslich zurückbleibende lehmfarbene Rhodiumdioxyd, RhO_2 , wurde nach sorgfältigem Auswaschen (um Trüblaufen des Filtrates zu verhüten, muss den Waschwässern etwas Salmiak zugesetzt werden) im Wasserstoffstrom reducirt und das Metall gewogen. Die Bestimmung des Natriums geschah in einer zweiten Probe der Substanz durch Reduction des Salzes im Wasserstoffstrom. Das gebildete Schwefelnatrium wurde mit Salzsäure und Wasser ausgezogen und das Natrium nach Eindampfen der Lösung als Chlornatrium gewogen.

1.6526 g Substanz gaben 0.3973 g Metall und 2.4380 g Baryumsulfat.

1.3360 g Substanz gaben 0.5300 g Chlornatrium.

0.8101 g Substanz gaben 0.1952 g Metall und 1.1916 g Baryumsulfat.

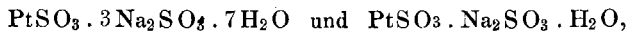
Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des Salzes die Formel:



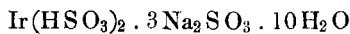
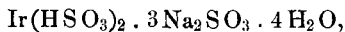
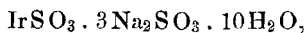
mit welcher die analytischen Ergebnisse hinreichend übereinstimmen.

		Berechnet	Gefunden	
			I.	II.
4 Rh	410.92	24.95	24.04	24.09 pCt.
12 Na	276.00	16.74	15.64	— »
10 SO_3	798.60	48.49	50.60	— »
9 H_2O	161.64	9.82	9.72	(Rest) »
	1647.16	100.00	100.00.	

Die Abweichung der gefundenen Werthe von den berechneten kann sowohl von einer Veränderung, welche das Salz, wie schon oben erwähnt, beim Auswaschen erleidet, herrühren, als auch von einer geringen Beimengung ähnlich zusammengesetzter Salze. Das Platin bildet bei der analogen Reaction die Verbindungen:



und für das Iridium konnte die Bildung der drei Salze



nachgewiesen werden ¹⁾.

¹⁾ Seubert, diese Berichte XI, 1761.

Die vorliegende Rhodiumverbindung enthält nun auf 2 Atome Rhodium und 12 Atome Natrium nur 10 Reste der schwefligen Säure. Von diesen werden mindestens sechs durch Natrium in Anspruch genommen, so dass auf je ein Atom Rhodium nur je ein Säurerest kommt. Dies führt nothgedrungen zu der Annahme, dass das Rhodium in diesem Salze zweiwerthig auftritt, wie das Platin und Iridium in den entsprechenden Doppelsulfiten, und erscheint diese um so eher gerechtfertigt, als die Bildung des Salzes bei der Einwirkung von saurem Natriumsulfit in der Wärme einen energischen Reducionsvorgang wohl erwarten lässt, in Folge dessen wie bei Platin und Iridium auch beim Rhodium Salze der niedersten Valenzstufe dieses Metalles entstehen. Das Salz ist sonach als Natriumrhodosulfit, $2\text{RhSO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_2 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ oder $4\text{RhSO}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, zu bezeichnen.

3. Natriumrhodiumsulfat.

Dieses Salz erhielt Bunsen durch Behandlung des vorstehend besprochenen Natriumrhodosulfits mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme. Er sagt hinsichtlich desselben in seiner Abhandlung »Ueber das Rhodium«¹⁾: »Auf die Zusammensetzung dieses merkwürdigen Doppelsalzes, das in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich ist, bis über 250^0 ohne eine Veränderung zu erleiden erhitzt werden kann und beim Glühen in metallisches Rhodium und schwefelsaures Natrium zerfällt, werde ich bei Gelegenheit der Bestimmung des Rhodiumatoms ausführlicher zurückkommen.« Bunsen hat diese Arbeit anscheinend nicht wieder aufgenommen, auch ist von keiner anderen Seite über die Zusammensetzung dieses Salzes eine Mittheilung veröffentlicht worden.

Die schon von Bunsen hervorgehobene ausserordentliche Beständigkeit des Natriumrhodiumsulfates legte den Gedanken nahe, dasselbe zur Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums mit heranzuziehen. Zur Darstellung des Salzes wurde das aus reinem Rhodium dargestellte Natriumrhodosulfit nach Bunsen's Vorschrift in concentrirte reine Schwefelsäure, die in einer Platinschale auf dem Sandbade erhitzt wurde, in kleinen Antheilen eingetragen. Es löste sich unter Entwicklung von schwefliger Säure zu einer klaren braunen Flüssigkeit, die nach dem Abrauchen der überschüssigen Säure eine röthliche Salzmasse zurückliess, aus welcher das entstandene Natriumsulfat durch Wasser ausgezogen wurde. Diese Lösung zeigte nicht die geringste Grünfärbung, wodurch die Abwesenheit von Iridium in dem angewendeten Rhodium bewiesen wird, da etwa vorhandenes Iridium bei dieser Reaction in Sesquisulfat übergeht, das sich schon in kleinsten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 265 bezw. 281.

Mengen durch seine ausserordentlich intensive Grünfärbung, welche jener der Alkalimanganate gleichkommt, verräth. Nach dem Auslaugen mit Wasser wurde das Salz mehrmals mit verdünntem Königswasser ausgezogen und sodann mit Wasser ausgesüsst, bis die Waschwässer trübe durchs Filter gingen. Das ausgewaschene Salz zeigte grösstentheils feinkörnige Beschaffenheit nebst etwas feinem Pulver und besass die Lachsfarbe des frisch gefällten Mangansulfürs.

Zur Analyse wurde das scharf getrocknete Salz im Wasserstoffstrom reducirt, das Natriumsulfat aus dem Rückstande mit Wasser ausgelaugt, eingedampft und gewogen, ebenso das zurückbleibende Rhodium. In einer zweiten Probe gelangte durch Schmelzen mit Soda und wenig Salpeter und Ausfällen des wässerigen Auszuges der Schmelze mit Chlorbaryum unter Zusatz von Salzsäure die gesammte Schwefelsäure des Salzes zur Bestimmung.

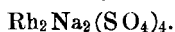
Die Abwesenheit von Krystallwasser, welche, der ganzen Bildungsweise des Salzes nach, schon vorausgesehen werden konnte, wurde durch eine qualitative Probe bestätigt. Beim Erhitzen giebt das Salz erst unter gleichzeitiger Schwarzfärbung, also bei beginnender völliger Zersetzung, schwere weisse Dämpfe von Schwefelsäure ab.

1.5709 g Substanz gaben 0.4888 g Metall und 0.3579 g Natriumsulfat.

1.4840 g Substanz gaben 0.4604 g Metall und 0.3383 g Natriumsulfat.

0.1458 g Substanz gaben 1.6931 g Baryumsulfat.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel des Salzes zu



	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{Rh}_2\text{Na}_2(\text{SO}_4)_4$		I.	II.
2 Rh	205.46	32.37	31.12	31.02 pCt.
2 Na	46.00	7.25	7.39	7.39 »
4 SO ₄	383.28	60.38	60.81	— »
	634.74	100.00	99.32	—

Das Salz muss daher als ein wasserfreier Rhodiumalaun, $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ betrachtet werden, dessen wasserhaltige Form freilich noch nicht erhalten werden konnte¹⁾. Die Abweichung der gefundenen Werthe von den berechneten mag in einer Veränderung des Salzes durch Wasser begründet sein, wie sie sich durch die eingetretene Trübung der Waschwässer anzeigte; jedenfalls ist aber das Natriumrhodiumsulfat zur Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums nicht verwendbar.

Tübingen, den 4. August 1890.

¹⁾ Leidié, Compt. rend. 107, 236.