

101. F. Mylius und F. Foerster: Ueber die Herstellung und Beurtheilung von reinem Platin.

[Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. Februar von F. Mylius.)

A. Einleitung.

Die Kunst der Reinigung von Metallen setzt eine genaue Kenntniss der analytischen Methoden voraus, durch welche die möglichen Verunreinigungen erkannt werden können. In dem Maasse, als die Hilfsmittel der Analyse vollkommener werden, wird man bestrebt sein, die Elemente in immer höhere Grade der Reinheit überzuführen. Ob man jemals im Stande ist, eine Substanz in absoluter Reinheit darzustellen, bleibt ungewiss, da man für die Reinheit eines Stoffes kein directes Merkmal hat.

Unsere im Folgenden zu beschreibende Arbeit über das Platin ist angeregt worden durch die Versuche der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über die Violle'sche Lichteinheit, zu welchen grössere Mengen von gereinigtem Platin Verwendung fanden.

Von der Herstellung bestimmter Platinverbindungen im Zustande der Reinheit ist in der letzten Zeit öfters die Rede gewesen, namentlich bei der Beschreibung der Atomgewichtsbestimmungen des Platins durch Seubert¹⁾, Halberstadt²⁾ und Dittmar und M'Arthur³⁾. Die Trennung der Platinmetalle von einander gilt bei den Chemikern mit Recht für schwierig, insbesondere geht aus den umfangreichen Arbeiten von Th. Wilm⁴⁾ hervor, dass die bisher gebräuchlichen Fällungsmethoden bei der Analyse der Platinerze für scharfe Trennungen häufig unzureichend sind, weil die Salze der Platinmetalle mehr wie andere Metallverbindungen die Eigenschaft haben, anwesende fremde Metallsalze mit sich niederzuschlagen.

Die genauesten Methoden zur Scheidung der Platinmetalle verdanken wir den langjährigen Untersuchungen von Sainte-Claire Deville und Debray. Als man es unternahm, die neuen Normale für das Meter und das Kilogramm herzustellen, erhielt die Frage nach der Analyse der Platinlegirungen eine besondere Bedeutung. Stas unterzog im Auftrage des internationalen Comités für Maasse und Gewichte die Methoden der französischen Chemiker einer sorgfältigen Revision; nachdem die Zuverlässigkeit dieser Methoden erkannt war, benutzte sie

¹⁾ Seuberrt, Ann. Chem. Pharm. 207, 1 u. diese Berichte XIV, 865.

²⁾ Halberstadt, Diese Berichte XVII, 2962.

³⁾ Dittmar und M'Arthur, diese Berichte XXI, 412 Ref.

⁴⁾ Th. Wilm, diese Berichte XVIII, 2536.

Stas in Gemeinschaft mit Deville bei den umfangreichen Untersuchungen, welche der Herstellung der Prototype vorausgingen. Eine genaue Beschreibung der Methoden sowie Mittheilungen über die mit bewunderungswürdiger Schärfe ausgeführten Analysen finden sich in den Sitzungsberichten des genannten Comités¹⁾. In neuerer Zeit hat Tornøe²⁾ nach diesen Methoden die Legirung der Normalmeter und Normalkilogramme analysirt.

Bei unseren Versuchen über die Analysen platinreicher Legirungen haben wir ausschliesslich diese allein zuverlässigen Methoden benutzt. Da wir später darauf näher eingehen müssen, wird es nöthig sein, die Deville-Stas'schen Methoden kurz zu beschreiben; wir thun dies im Folgenden um so lieber, als über die Untersuchungen von Deville und Stas bisher in Deutschland nur wenig bekannt ist.

In einem mit Deckel versehenen Schmelztiegel aus gereinigter Retortenkohle schmilzt man ungefähr 5 g der gewogenen Legirung mit der zehnfachen Menge Blei zusammen und setzt das Ganze in einem mit Holzkohle ausgefüllten Thontiegel 4 bis 5 Stunden hindurch einer Temperatur von etwa 1000° aus.

Der erkaltete Regulus wird in der Wärme mit sehr verdünnter Salpetersäure so lange behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist. Es bildet sich eine Lösung, welche ausser etwa 98.4 pCt. des angewendeten Bleies kleine Mengen von Platin, Rhodium und Eisen, sowie alles Palladium und Kupfer enthält. Es hinterbleibt ein schwarzes Metallpulver, welches man abfiltrirt, auswäscht und in der Wärme mit verdünntem Königswasser (2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. conc. Salzsäure und 90 Vol. Wasser) behandelt.

Nach fünf- bis siebenstündigem Angriff hat das Königswasser das noch übrige Blei sowie das Platin und Rhodium vollständig gelöst, während in grauen Blättern eine Legirung zurückbleibt, welche alles Iridium und Ruthenium sowie einen Theil des Eisens enthält, wenn dies Metall überhaupt in merklicher Menge vorhanden ist. Die grauen Lamellen werden auf einem Filter gesammelt und nach der Reduction mit Leuchtgas oder Wassertoff gewogen.

1. Behandlung des in Königswasser unlöslichen Rückstandes: Das in der zurückgebliebenen Legirung enthaltene Iridium wird zugleich mit dem Ruthenium durch eine vorher geschmolzene Mischung von 3 g Salpeter und 10 g Potasche in einem Schmelztiegel aus reinem Golde durch zweistündiges Erhitzen auf sehr dunkle Rothgluth oxydirt. Man nimmt die erkaltete Masse mit Wasser auf

¹⁾ Procès verbaux du comité international des poids et mesures 1877, 1878, 1879.

²⁾ Tornøe, Travaux et mémoires du bureau international des poids et mesures 7.

und bringt die dabei entstandene Lösung nebst den darin suspendirten unlöslichen Theilen des Reactionsproductes in ein hohes, gut verschliessbares Gefäss, lässt absetzen und giesst die Lösung in einen Destillirapparat. Die zurückgebliebene unlösliche Substanz wird mehrere Male mit verdünnten Lösungen von Soda und Natriumhypochlorit behandelt, bis diese sich nicht mehr gelb färben, während die erhaltenen Flüssigkeiten mit der im Destillationsapparat befindlichen Lösung vereinigt werden.

Die Flüssigkeit enthält das Ruthenium und einen Theil des Iridiums; sie wird in der Kälte mit Chlor gesättigt; man erwärmt dann, um die erzeugte Ueberrutheniumsäure zu verflüchtigen und fängt diese in Wasser auf, welches mit über Kali destillirtem Alkohol und reiner Salzsäure vermischt ist.

Der Inhalt der Vorlage wird, wenn keine Rutheniumsäure mehr übergeht, zur Trockne verdampft, und der Rückstand, welcher aus Rutheniumchlorid besteht, mit Leuchtgas oder Wasserstoff reduziert und gewogen. Das erhaltene Ruthenium muss sich gänzlich in einer concentrirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron lösen.

Der im Destillationsapparat zurückgebliebene nicht flüchtige Theil wird concentrirt; man fügt zum Rückstande zunächst die in Wasser unlösliche und mit verdünnter Soda- und Natriumhypochloritlösung erschöpfte Substanz und kocht mit Natronlauge und etwas Alkohol, bis alles Iridium gefällt ist.

Der auf einem Filter gesammelte, aus Iridiumoxyd bestehende schwarzblaue Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und andauernd geglüht. Das darin enthaltene Eisenoxyd wird darauf durch Salzsäure, welche mit etwas Ammoniumjodid vermischt ist, ausgezogen und nach der Methode von Deville bestimmt, indem das aus der Lösung gefällte Eisenoxyd im Strome von Chlorwasserstoff und Wasserstoff als Chlorür verflüchtigt wird. Das zurückgebliebene Iridiumoxyd wird successive mit Wasser, Chlor und Fluorwasserstoffsäure behandelt, um das vom Tiegel abgegebene Gold und die aus dem Natron stammende Kieselsäure zu entfernen, dann reducirt und als metallisches Iridium gewogen.

2. Behandlung der salpetersauren Lösung. Die bei dem Angriff des Regulus durch die verdünnte Salpetersäure erhaltene Bleilösung wird mit verdünnter titrirter Schwefelsäure im gelinden Ueberschusse versetzt, von dem ausgefallenen Bleisulfat abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Man sammelt das dabei ausgeschiedene Bleisulfat auf einem Filter und wäscht dasselbe, wenn es nicht absolut weiss ist, mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat, bis dies erreicht ist. Die dadurch erhaltene Waschflüssigkeit wird in der Wärme zur Fällung des Bleicarbonats concentrirt, dann filtrirt, mit Salzsäure ange-

säuert und der Hauptlösung hinzugefügt. Aus dieser scheidet man die Hauptmenge des Platins als Platinsalmiak, wie weiter unten näher angegeben wird, ab, verdünnt die Mutterlauge mit Ameisensäure und Ammoniumacetat und bestimmt im Filtrat Kupfer und Eisen nach den gewöhnlichen Methoden. Die durch Ameisensäure abgeschiedenen Metalle werden mit Kaliumbisulfat geschmolzen; es hinterbleibt Platin, während aus der Lösung der Schmelze durch Quecksilbercyanid das Palladium und aus dem Filtrat vom Palladiumcyanür durch Ameisensäure das Rhodium gefällt wird.

3. Behandlung der Königswasserlösung. Aus der Lösung, welche bei dem Angriff des in Salpetersäure unlöslichen Metallpulvers durch Königswasser entsteht, entfernt man nach dem Eindampfen das Blei durch Schwefelsäure, dampft wieder ein, nimmt mit Chlorwasser auf und giesst die auf etwa 100 ccm gebrachte Lösung in der Kälte in eine gesättigte Lösung von Ammoniumchlorid. Die Mischung wird auf 100° erwärmt und der Abkühlung überlassen. Der dabei sich ausscheidende rhodiumhaltige Platinsalmiak wird durch Decantation gewaschen und dann mit Hilfe einer gesättigten Salmiaklösung auf das Filter gebracht. Das Filtrat wird mit dem Waschwasser verdampft, bis sich bei dem Erkalten rhodiumhaltiger Platinsalmiak absetzt, welchen man wäscht und wie die Hauptmenge behandelt. Die beiden Filter mit ihrem Inhalt werden noch feucht in eine tarirte Porcellanschale gebracht, dann getrocknet, bei niedriger Temperatur vorsichtig in einem Strom von Leuchtgas reducirt und in einer Muffel einer Temperatur ausgesetzt, welche nur genügend ist, um die Filterkohle zu verbrennen; die Metalle werden gewogen.

Der erhaltene Metallschwamm wird in derselben Schale mit geschmolzenem Kaliumbisulfat behandelt, indem man allmählich die Temperatur steigert, welche endlich leicht über dunkle Rothglühhitze hinausgehen soll.

Die Behandlung mit Bisulfat wird so oft wiederholt, als das Salz, zehn Minuten lang mit dem Metall in Berührung, sich noch färbt. Das erkaltete Kaliumbisulfat wird mit Wasser aufgenommen, und das zurückbleibende Platin mit Wasser gründlich gewaschen. Das Platin wird von etwa noch vorhandenem Bleisulfat durch successive Behandlung mit Ammoniumcarbonatlösung und Salpetersäure befreit und schliesslich mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure und mit Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. Man schlägt das Rhodium aus der Bisulfatlösung nieder, indem man Ammoniak, Essigsäure und Ameisensäure hinzufügt und die Mischung genügend lange im Sieden erhält. Das gesammelte und geglühte Rhodium wird im Zustande des reducirten Metalls gewogen. Nach der Wägung behandelt man das erhaltene Metall bei deutlicher Rothglühhitze mit Kaliumbisulfat. Sollte

ein Rückstand bleiben, so wird er gewaschen, geglüht und gewogen; löst er sich im verdünnten Königswasser, so besteht er aus Platin, bleibt er ungelöst, aus Rhodium.

Die vom rhodiumhaltigen Platinsalmiak getrennte Flüssigkeit wird verdünnt, mit Ammoniumacetat und Ameisensäure versetzt, und dann zwei oder drei Tage lang in gelindem Sieden erhalten, indem man Sorge trägt, die Flüssigkeit in dem Maasse, als sie durch Abdampfen concentrirt wird, durch eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniumformiat zu ersetzen. Das Gemisch des durch Ameisensäure gefällten Platins und Rhodiums wird auf einem Filter gesammelt, im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen, und nun in der Weise, wie es bereits beschrieben ist, mit Kaliumbisulfat zerlegt. In dem ameisen-sauren Filtrate schlägt man etwa vorhandene Spuren von Eisen als Oxyd nieder, indem man nach einander Chlorwasser und Ammoniak hinzufügt. Um die letzten Spuren Platin und Rhodium zu erhalten, welche sich in den Mutterlaugen befinden, dampft man dieselbe ein und erhitzt den Rückstand mit Salpetersäure, sodass der vorhandene Salmiak vollkommen zerstört wird. Das aus den Rückständen gewonnene Platin und Rhodium wird mit Fluorwasserstoffsäure behandelt und zu der Hauptmenge gefügt.

Bis zu welchem Grade der Uebereinstimmung Deville und Stas bei der Anwendung des von ihnen ausgebildeten analytischen Ganges gelangt sind, zeigt die Zusammenstellung der Ergebnisse, welche sie bei der Untersuchung eines Meterstabes¹⁾ erhielten.

	Deville.	Stas.
Platin	89.8200	89.8520 pCt.
Rhodium	0.1300	0.1350 »
Ruthenium	0.0290	0.0386 »
Eisen	0.0748	0.0506 »
Iridium	9.8560	9.8652 »
	99.9098	99.9414 pCt.

Angesichts solcher Ergebnisse erscheint eine Kritik der beschriebenen Methode ausgeschlossen; wir möchten aber im Folgenden einige Erfahrungen erwähnen, welche wir gewonnen haben, wenn es sich darum handelt, die Methode zum Aufsuchen sehr kleiner Verunreinigungen im Platin zu verwenden.

B. Beschaffung von Platinmetallen.

Zu unseren Versuchen war es zunächst nöthig, dass wir uns die verschiedenen Platinmetalle, um deren Nachweis es sich handelte, im genügend reinen Zustande verschafften. Wie dies geschah, sei mit einigen Worten beschrieben.

¹⁾ Der Meterstab gehörte nicht zu den Prototypen.

1. Iridium.

Von allen Platinmetallen ist jedenfalls das Iridium am schwierigsten zu reinigen. Wir haben dies nach einem sehr umständlichen Verfahren bewirkt, welches von Stas und Sainte-Claire Deville¹⁾ mit grosser Sorgfalt ausgearbeitet und in den Sitzungsberichten des internationalen Comité's 1878 beschrieben worden ist; es erinnert vielfach an die oben erwähnten analytischen Methoden; sehr ähnlich ist das Verfahren, welches für die technische Gewinnung des Iridiums 1879 von Johnson und Matthey²⁾ bekannt gemacht worden ist. Der von uns befolgte Gang der Reinigung des Iridiums kann hier nur ganz kurz besprochen werden. Als Ausgangsmaterial diente das käufliche Iridiumsquichlorid, welches sich als sehr unrein erwies.³⁾ Das daraus durch Reduction gewonnene rohe Iridiummetall wird bei hoher Temperatur andauernd mit Blei geschmolzen, und der erhaltene Regulus nach einander mit Salpetersäure, verdünntem und concentrirtem Königswasser ausgezogen. Der graue metallische Rückstand besitzt ein krystallisches Aussehen; er wird durch Schmelzen mit Kali und Salpeter oxydirt; aus dem entstandenen blauschwarzen Kaliumiridiat wird das Ruthenium und Osmium durch Digestion mit unterchlorigsaurem Natron entfernt. Man bringt jetzt den blauen Rückstand mit Königswasser in Lösung (der ungelöst bleibende Antheil ist besonders aufzuschliessen) und giesst die braune Flüssigkeit, nachdem man sie mit Chlor gesättigt hat, in Natronlauge. Ein Rest von Ruthenium, welcher noch vorhanden ist, wird jetzt mit Hülfe eines Chlorstromes aus der Lösung als flüchtige Ueberruthensäure entfernt. Die Lösung enthält das Iridium nunmehr als Tetrachlorid: man fällt daraus mit Salmiak schwarzes Iridiumammoniumchlorid,⁴⁾ wäscht dasselbe gut aus und erhält bei der Reduction mit Leuchtgas metallisches Iridium als schwarzes Pulver; das noch darin vorhandene Eisen kann endlich durch andauerndes Schmelzen mit Kaliumbisulfat fortgeschafft werden. Der schwarze Rückstand erwies sich bei unseren sorgfältig ausgeführten Versuchen als Iridium von grosser Reinheit und war insbesondere frei von Platin und von Ruthenium.

¹⁾ Stas, Broch, Sainte-Claire Deville: »Des types en platine, en iridium et en platine iridié à différentes titres.«

²⁾ Johnson und Matthey, Chem. News 39, 175.

³⁾ Dasselbe enthielt ausser beträchtlichen Mengen von Eisen sämtliche Platinmetalle; ein käufliches Präparat von Iridiumtetrachlorid enthielt 40 pCt Eisenchlorid, doch konnten wir auch Iridiumpräparate von befriedigender Reinheit aus dem Handel beziehen.

⁴⁾ In einigen Lehrbüchern ist der Niederschlag fälschlich als roth beschrieben.

2. Rhodium.

Das käufliche Rhodium wurde mit Kochsalz innig vermischt und mit Hilfe eines Chlorstromes bei höherer Temperatur nach Wöhler's Methode aufgeschlossen; die Auflösung des Natriumrhodiumchlorids wurde zur Entfernung des Platins und Iridiums mit Salmiak ausgefällt; das in Lösung bleibende Rhodium wurde mit Ammoniak nach der Methode von Jörgensen¹⁾ in das gelbe, schwer lösliche Chloropurpureorhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 \cdot 10NH_3$, übergeführt, welches nach seinen Angaben²⁾ weiter gereinigt und durch Glühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Rhodium reducirt wurde.

3. Palladium.

Das käufliche Palladiumchlorür haben wir nach der Entfernung des Platins durch Salmiak mit Hilfe von Ammoniak in das gelbe krystallisirte Palladosaminchlorid $PdCl_2 \cdot 2NH_3$ übergeführt, welches sich umkrystallisiren lässt und sich, wie Wilm³⁾ gezeigt und die Atomgewichtsbestimmungen von Keiser⁴⁾ bestätigt haben, zur Reinigung von Palladium vortrefflich eignet.

4. Ruthenium.

Das zu unseren Versuchen nöthige Material konnten wir aus dem käuflichen Iridiumssequichlorid erhalten; es wurde nach der Methode von Deville und Debray⁵⁾ mit Hilfe eines Chlorstromes als flüchtige Ueberruthensäure gewonnen; dieselbe wurde mit Alkohol und Salzsäure in Rutheniumchlorid übergeführt und dieses endlich zu Metall reducirt, welches durch Glühen im Sauerstoffstrom von einer kleinen Menge Osmium befreit wurde. Das hinterbliebene Metall wurde zur völligen Reinigung in unterbromigsäurem Natron gelöst und aus der filtrirten Lösung wiederum in den metallischen Zustand gebracht.

5. Osmium.

Reines Osmium wird durch Reduction von Ueberosmiumsäure erhalten; wir haben das käufliche Präparat nicht noch besonders gereinigt, da wir das Osmium nur selten bei unseren Versuchen benutzt haben.

6. Platin.

In Betreff dieses Metalles wird auf den letzten Abschnitt dieser Mittheilung verwiesen.

1) Jörgensen, diese Berichte XVI, 1862.

2) Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 433.

3) Wilm, diese Berichte XV, 241, Ref.

4) E. H. Keiser, Chem. News 59, 262, diese Berichte XXII, R. 474.

5) Deville und Debray, Compt. rend. 83, 926.

Es sei hier nur bemerkt, dass das Metall einen solchen Grad von Reinheit besass, dass die aus unseren Versuchen gezogenen Folgerungen einwandfrei erscheinen dürften. Wenn das Platin absichtlich verunreinigt wurde, so geschah dies folgendermaassen: Wir stellten uns Lösungen der einzelnen von uns in Betracht gezogenen Metalle von bestimmtem Gehalt her und liessen gemessene Mengen derselben vom Platinschwamm aufsaugen. Nach dem Trocknen wurde das so imprägnirte Metall im Wasserstoffstrom geglüht. Auf diese Weise suchten wir dem Zustande, in welchem die Platinmetalle in Legirungen vorkommen, möglichst nahe zu kommen.

C. Erfahrungen über die Methoden von Deville und Stas.

Bei dem Deville-Stas'schen Verfahren ist die Trennung des Platins vom Iridium und vom Ruthenium eine ausserordentlich scharfe; hinsichtlich des Iridiums haben wir uns durch einige Versuche davon überzeugt.

- 1) 9 g Platin wurden mit 5 mg Iridium verunreinigt; wiedergefunden wurden 4.4 mg;
- 2) 8 g Platin wurden mit 1 mg Iridium verunreinigt; wiedergefunden wurden 0.9 mg;
- 3) 8 g Platin wurden mit 0.3 mg Iridium verunreinigt; der in Königswasser unlösliche Rückstand, welchem man daraus erhielt, gab noch deutliche Reactionen von Iridium.

Zur sicheren Erkennung des Iridiums haben wir die fragliche Substanz stets mit etwas Kochsalz gemischt und bei beginnender Rothgluth im Chlorstrom aufgeschlossen; aus der dunkelbraunen Lösung des Reactionsproductes erhält man dann mit Salmiak den charakteristischen schwarzen Niederschlag des Iridiumammoniumchlorids. Das Iridium giebt auch noch gewisse andere Farbreactionen, an denen man es erkennen kann. Lecoq de Boisbaudran¹⁾ macht darüber genauere Angaben; dieselben sind aber nicht immer leicht auszuführen und geben, besonders bei Gegenwart von Platin, leicht zu Missdeutungen Veranlassung. Auch der Eintritt der Blaufärbung beim Schmelzen von Iridium mit Kali und Salpeter hängt von so vielen Bedingungen ab, dass diese Reaction nicht zum sicheren Nachweis des Iridiums dienen kann.

Die Bestimmung des Rutheniums ist nach den Angaben von Deville und Stas so scharf, dass man sie mit der Arsenprobe von Marsh-Berzelius vergleichen kann. 0.5 mg Ruthenium ertheilen dem als Reductionsflüssigkeit bei der Destillation der Ueberruthensäure vorge-

¹⁾ Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 96, 1336.

legten verdünnten Alkohol noch eine ausgesprochene Gelbfärbung. Alle unsere Versuche bestätigten die grosse Exactheit des Verfahrens zur Abscheidung des Rutheninms. Vom Iridium, Platin und Rhodium lässt sich das Ruthenium an seiner Auflösbarkeit in Natriumhypochloritlösung leicht unterscheiden, einer Eigenschaft, die es mit dem Osmium gemein hat; das letztere ist durch seine Verflüchtigung bei dem Erhitzen im Sauerstoffstrome charakterisirt.

Der Nachweis kleiner Mengen von Rhodium gelingt zwar bei längerer Uebung nach den Deville-Stas'schen Methoden; er ist aber insofern umständlich, als dies Metall aus mehreren Fractionen des aufgeschlossenen Materials mühsam zusammengesucht werden muss, und oft schwierig mit Sicherheit durchzuführen, da nur das mit Platin vermischte, nicht aber das mit Platin legirte Rhodium vollständig durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat ausgezogen wird. Durch seine Löslichkeit in geschmolzenem Kaliumbisulfat ist das Rhodium gut charakterisirt; ein sehr bequemes Erkennungszeichen ist auch die Rosafärbung seiner Chloridlösung, welche, zumal bei Gegenwart von Kochsalz, auftritt, nachdem die übrigen Platinmetalle durch Ausfällen mit Salmiak aus der Lösung beseitigt sind. Mit Hülfe dieser Färbung kann man bei Gegenwart von 2 mg Platin noch 0.1 mg Rhodiumchlorid mit Sicherheit wahrnehmen, wenn man die Lösung zur Trockne verdampft. Die übrigen Farbreactionen des Rhodiums lassen sich bis jetzt zur Erkennung kleiner Mengen dieses Metalls nicht verwenden.

Die Bestimmung des Palladiums ist vor allen Platinmetallen nach dem Stas-Deville'schen Verfahren am wenigsten scharf durchzuführen; wir haben einige Versuche darüber angestellt, bei denen wir uns strenge an die gegebenen Vorschriften der Methode gehalten haben.

Als Mittel zur Bestimmung und zugleich der Erkennung des Palladiums diene seine Fällbarkeit mit Quecksilbercyanid:

- 1) 8 g Platin wurden mit 3 mg Palladium verunreinigt; man erhielt mit Quecksilbercyanid eine reichliche Fällung von Palladiumcyanür.
- 2) 8 g Platin wurden mit 1 mg Palladium verunreinigt; es entstand zuletzt auf Zusatz von Quecksilbercyanid eine eben noch wahrnehmbare Trübung der klaren Lösung.

Das Osmium kommt als Verunreinigung von Platin kaum in Betracht, da es gewöhnlich schon auf dem Wege zur Herstellung desselben als flüchtige Ueberosmiumsäure entfernt wird. In den Methoden von Deville und Stas ist auch vom Osmium nirgends die Rede; im analytischen Gange würde es sich dem Ruthenium beimischen.

Während nach diesen Erfahrungen die Bestimmung und der Nachweis kleiner Mengen der Platinmetalle verhältnissmässig leicht gelingt, bietet der Nachweis der gewöhnlichen Schwermetalle nach den geschilderten Methoden grössere Schwierigkeiten dar. Zunächst ist hier die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass die Schwermetalle, um deren Nachweis es sich handelt, durch die angewandten Geräte und Reagentien nachträglich dem Ausgangsmaterial hinzugemischt werden; es war uns z. B. nicht möglich, Tiegel aus Kohle zu erhalten, welche frei von Eisen gewesen wären oder doch davon hätten befreit werden können. Das reine Blei, welches zum Aufschliessen des Platinmetalles dienen soll, ist nicht käuflich; das reinste Blei, welches wir uns verschaffen konnten, enthielt nach einer nach Fresenius' Vorschrift¹⁾ ausgeführten Analyse folgende Verunreinigungen:

Kupfer	0.0007 pCt.
Eisen	0.0014 »
Antimon . . .	0.0009 »
	0.003 »

Die Nothwendigkeit der Herstellung grösserer Mengen reinen Bleies muss als sehr erschwerend für die Ausführung der Analyse nach Deville und Stas gelten. Mit Rücksicht darauf haben diese Forscher auch einen Weg zur Bestimmung und Auffindung von Eisen und Kupfer angegeben, bei welchem von der Anwendung des Bleiverfahrens Abstand genommen wird; man bewirkt die Auflösung des Platins mit Königswasser und schlägt die Platinmetalle aus der Lösung durch Reduction mit Ameisensäure nieder, wobei Eisen und Kupfer grösstentheils in Lösung bleiben; ein kleiner Theil derselben wird jedoch mit den Platinmetallen niedergeschlagen, worauf übrigens auch Wilm²⁾ besonders aufmerksam macht; es ist daher nothwendig, das Platinmetall nachträglich noch mit heisser concentrirter Schwefelsäure auszuziehen und die dabei erhaltene Lösung aufs Neue mit Ameisensäure zu reduciren. Auf diese Weise wird die Trennung des Eisens und Kupfers vom Platin vollendet. Aus den erhaltenen Lösungen destillirt man die Ameisensäure ab, zerstört die Ammoniumsalze mit Salpetersäure und verfährt nun nach dem gewöhnlichen analytischen Gange. Hinsichtlich der Einzelheiten muss auch hier auf die Abhandlungen von Deville und Stas verwiesen werden.

Der Nachweis des Eisens gelingt auf diesem Wege natürlich nur dann, wenn man mit der allergrössten Sauberkeit verfährt und reine Reagentien benutzt. So fanden wir, als zu einer Lösung von 7.7 g Platin eine solche von 0.15 mg Eisen gesetzt wurde, 0.13 mg Eisen

¹⁾ Fresenius, Quantitative Analyse II, 276.

²⁾ Wilm, diese Berichte XVIII, 2536.

wieder; es genügt bei so kleinen Eisenmengen eine einmalige Reduction mit Ameisensäure. Für Kupfer ist diese Reaction nicht so empfindlich wie für Eisen; man kann aber auch dieses Metall, wie weiter unten gezeigt wird, sehr sicher im Platin auffinden.

Zur Bestimmung so kleiner Eisenmengen, wie sie eben erwähnt wurden, haben wir uns mit Vortheil eines colorimetrischen Verfahrens mit Hülfe der Rhodanreaction bedient. Entgegen den Erfahrungen von Riban¹⁾ gelingt eine solche Bestimmung recht befriedigend, wenn man im Hinblick auf die Untersuchungen von Magnanini²⁾ die zu vergleichenden Lösungen durch Hinzufügen gleicher Mengen von Rhodanammonium, Salzsäure und Wasser auf dem gleichen Dissociationszustande erhält. Das zu den Reactionen angewandte Rhodanammonium war aus frisch destillirter Rhodanwasserstoffsäure und destillirtem Ammoniak gewonnen worden.

D. Erkennung der Verunreinigungen durch Verflüchtigung des Platins.

Für den Nachweis sehr geringer Mengen von Verunreinigungen im Platin haben wir ausser den Methoden von Deville-Stas ein Verfahren anzuwenden versucht, welches auf der Verflüchtigung des Platins beruht. Während das Platin selbst auch bei den höchsten erreichbaren Temperaturen nicht flüchtig ist, kennt man doch einige flüchtige Verbindungen desselben; diese sind von Schützenberger³⁾ aufgefunden worden und entstehen bei der Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf metallisches Platin zwischen 200 und 300°; die Kenntniss dieser Verbindungen wurde kürzlich von Pullinger⁴⁾ sowie von uns⁵⁾ nicht unwesentlich vervollständigt.

Wir hofften, dass ein Strom von Chlor und Kohlenoxyd, über unreines Platin geleitet, dasselbe als Kohlenoxydplatinchlorid hinwegführen würde, während die Verunreinigungen zurückbleiben sollten. Inwieweit sich diese Erwartung bestätigt hat, wird aus den folgenden Versuchen hervorgehen:

Das in einem Porcellanschiffchen befindliche zu analysirende Platin (5 bis 10 g, am besten als »Schwamm«) wird in ein dünnwandiges an einem Ende lang ausgezogenes Glasrohr geschoben; der enge Theil des Rohres steht in Verbindung mit einem Chlorentwicklungsapparat und zugleich mit einem Gasometer, welches ein Gemisch von Kohlen-

¹⁾ Riban, Chem. Zeit. XVI, 2. S. v. Lapique, Chem. Zeit. XVI, 254.

²⁾ Magnanini, diese Berichte XXVI, Ref. 388.

³⁾ Schützenberger, Ann. de chim. et de phys. [4] XV, 100.

⁴⁾ Pullinger, diese Berichte XXIV, 2291.

⁵⁾ Mylius und Foerster, diese Berichte XXIV, 2424. Foerster, diese Berichte XXIV, 3751.

oxyd und Kohlensäure enthält, wie es durch Zersetzung von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht; das andere Ende ist mit Hülfe eines durchbohrten Korkes mit einem Gasleitungsrohr versehen, welches zur Absorption der schädlichen Dämpfe in Natronlauge taucht. Zum Zurückhalten der bei der Destillation mitgerissenen festen Stoffe wurde stets nahe am Schiffchen ein Pfropfen aus bleifreier Glaswolle oder Asbest angebracht, durch welchen die entstehenden Dämpfe filtrirt wurden. Der Theil des Rohres, in welchem sich das Schiffchen mit dem Platin befindet, ist bis über die Verengung hinaus von einem kupfernen Röhrenbade umhüllt, welches durch die Dämpfe von siedendem Chinolin auf etwa 238° erhitzt wird; ein aufgesetztes metallenes Rohr dient dabei als Rückflusskühler.

Ueber das erwärmte Platin leitet man anfangs nur Chlor, später Kohlenoxyd und Chlor gleichzeitig, sodass das erstere in nicht zu geringem Ueberschuss ist; ist zu viel Chlor vorhanden, so bilden sich dunkel gefärbte schwer destillirbare Producte, welche man durch Hinzutritt von mehr Kohlenoxyd leicht verflüchtigen kann. Im kälteren Theile des Rohrs, jenseits des Glaswollpfropfens, sammelt sich das Destillationsproduct bald an, theils in Gestalt gelber Krystallnadeln, theils als orangerothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisch erstarrt; da man den Gasstrom nicht zu schnell gehen lassen darf, so nimmt die Destillation geraume Zeit in Anspruch; 10 g Platin bedürfen zur vollständigen Verflüchtigung einer Zeit von 6 bis 8 Stunden. Auch das ganz reine Platin hinterlässt dabei im Schiffchen einen kleinen, wenige Milligramme betragenden Rückstand, welcher etwas metallisches Platin enthält, zum grössten Theil aber aus Alkalidoppelchloriden des Platins besteht. Das Chlorkalium bez. Chlornatrium, welches die Bildung des Doppelsalzes bewirkt, wird bei der angewandten Temperatur durch Einwirken des Chlors auf die Substanz des Glases erzeugt. Reducirt man den Rückstand im Wasserstoffstrom in der Hitze und zieht die Chloralkalien mit Wasser aus, so vermag man jetzt das noch übrige Platin leicht mit Chlor und Kohlenoxyd zu verflüchtigen. Bei unreinem Platin hat man stets zu berücksichtigen, dass in dem im Schiffchen bleibenden Rückstande neben den fremden Metallverbindungen noch etwas Platin vorhanden ist.

Zur Untersuchung von Platinlegirungen ist das Verfahren nicht anwendbar, weil die Anwesenheit grösserer Mengen fremder Metalle, z. B. 1 pCt. Iridium, die Destillation des Platins sehr verlangsamt. In solchem Falle bleiben stets auch sehr beträchtliche Mengen Platin im Rückstande. Reineres Platin aber kann man selbst als dünnes Blech verwenden, ohne dass dadurch die Reaction wesentlich gestört würde. Aus dem erhaltenen Sublimat der Kohlenoxydverbindungen kann man das Platin leicht wieder gewinnen, wenn man dasselbe in concentrirter Salzsäure löst und diese Lösung mit Wasser

zersetzt. Eine quantitative Bestimmung des Platins auf diese Weise hat sich jedoch als unzweckmässig erwiesen. Wir haben daher stets das Platin im Schiffchen gewogen und seine Menge nach Abzug der Verunreinigungen aus der Differenz bestimmt.

Um einen Ueberblick über die möglichen Leistungen unserer Methode zu erhalten, war es zunächst nothwendig, diejenigen Metalle, welche als Verunreinigungen im Platin enthalten sein können, unter den angegebenen Bedingungen für sich zu prüfen; die im Platinschiffchen vorhandenen Mengen der Metalle waren ebenso wie die Zeitdauer der Beobachtung ausreichend, ein Urtheil über das Verhalten der einzelnen Stoffe zu geben. Die flüchtigen Stoffe erhielt man als Sublimat im kälteren Theile des Rohrs. Im Anschluss daran haben wir dann grössere Mengen von Platin, welches mit den einzelnen Metallen absichtlich verunreinigt war, im Strome von Chlor und Kohlenoxyd geprüft.

Iridium giebt im Chlorstrom allein kein Sublimat; ein solches erscheint in gelbweissen Krystallen aber bald, wenn man mit dem Chlor gleichzeitig Kohlenoxyd über das Metall leitet. Die Verflüchtigung des Iridiums erfolgt jedoch unter den obwaltenden Bedingungen bei Weitem schwerer als diejenige des Platins. Die flüchtigen Iridiumverbindungen haben ganz den Charakter der Kohlenoxydplatinverbindungen; sie lösen sich in Salzsäure und werden beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages zersetzt; auf eine nähere Untersuchung dieser vermuthlich kohlenoxydhaltigen Iridiumverbindungen haben wir bisher verzichten müssen.

10 g Platin wurden mit 1 mg Iridium vermischt; nach der Destillation im Strome von Chlor und Kohlenoxyd konnte im Rückstande keine Spur Iridium wieder aufgefunden werden.

5 g Platin wurden mit 0.05 g Iridium vermischt; aus dem Destillate wurden durch heisses Wasser die Platinmetalle abgeschieden, und diese alsdann mit Hülfe des Bleiverfahrens aufgeschlossen; es wurden dabei 0.7 mg Iridium aufgefunden, das Uebrige war also im Rückstande geblieben.

Palladium giebt, wenn es im Strome von Chlor und Kohlenoxyd bei 238° behandelt wird, kein Sublimat; als aber 10 g Platin, mit 1 mg Palladium vermischt, dieser Behandlung ausgesetzt wurden, hatte sich doch die Verunreinigung zum Theil verflüchtigt, denn man erhielt in zwei übereinstimmenden Versuchen im Rückstande mit Jodwasserstoffsäure nur eine ganz geringe Palladiumreaction, so dass für den Nachweis dieses Metalles unsere Methode keinen Vortheil bietet.

Rhodium verflüchtet sich bei unseren Versuchsbedingungen nicht in merkbarer Menge; es hinterbleibt vielmehr vollständig in dem Porcellanschiffchen.

8.5994 g Platin (welches neben anderen Verunreinigungen noch 1 mg Rhodium enthielt) wurden mit 0.0815 g metallischen Rhodiums, also etwa 1 pCt. desselben, vermischt und mit Chlor und Kohlenoxyd bei 238° behandelt; die Destillation dauerte geraume Zeit. Im Schiffchen hinterblieben nach der Reduction mit Wasserstoff 0.131 g Metall; weder in dem vorgelegten Glaswollpfropfen noch in dem Sublimat liess sich eine Spur Rhodium nachweisen; die rückständigen Metalle wurden durch Aufschliessen mit Chlor und Kochsalz in Lösung gebracht; es konnten darin nach den Deville-Stas'schen Methoden 0.0827 g Rhodium aufgefunden werden, d. h. die ursprünglich in der Substanz vorhandene Menge.

10 g reines Platin, welches bereits einmal mit Chlor und Kohlenoxyd verflüchtigt worden war, wurde mit 1 mg Rhodium (also 0.01 pCt.) vermischt. Dies geschah in der Weise, dass 1 mg gelösten Rhodiums zu der Lösung des Platins zugesetzt und das Ganze in der weiter unten zu beschreibenden Weise mit Ameisensäure reducirt wurde. Bei Behandlung des dabei erhaltenen Metalles nach dem Kohlenoxydverfahren hinterblieb im Schiffchen ein Rückstand, welcher, mit Chlor und Kochsalz aufgeschlossen, eine stark rosaroth gefärbte Lösung ergab, nachdem man das anwesende Platin mit Salmiak ausgefällt hatte; das Rhodium war dadurch deutlich nachgewiesen.

Ruthenium liefert sowohl bei dem Erhitzen im Chlorstrom als auch im Strome von Kohlenoxyd und Chlor geringe Anflüge im kälteren Theile des Rohrs, welche nicht weiter untersucht worden sind.

Osmium erwies sich, wie nicht anders zu erwarten war, schon im Chlorstrom bei 238° als ziemlich leicht flüchtig; das Sublimat war braun gefärbt und zum Theil in Nadeln krystallisirt.

Gold verflüchtigte sich bei 238° sehr merklich; man erhielt in kurzer Zeit ein schön krystallisirtes Sublimat von Goldchlorid; Debray¹⁾ fand die Flüchtigkeit des Goldes im Chlorstrom bei 300° schon sehr beträchtlich.

Silber ist im Strome von Kohlenoxyd und Chlor nicht flüchtig.

Kupfer geht leicht in ein Gemenge von Chlorid und Chlorür über, verflüchtigt sich nach unseren Versuchen bei 238° aber nicht.

10 g Platin mit 1 mg Kupfer verunreinigt, hinterliessen einen Rückstand, in welchem sich die ursprünglich vorhandene Menge des Kupfers wieder auffinden liess.

Blei kann unter unseren Versuchsbedingungen als nicht flüchtig betrachtet werden, ebenso Zink.

¹⁾ Debray, Compt. rend. 69, 985. Jahresb. 1869, 291.

10 g Platin, mit 1 mg Blei und 1 mg Zink verunreinigt, hinterliessen einen Rückstand, in welchem 0.9 mg Blei aufgefunden und auf Zink eine sehr scharfe qualitative Reaction erhalten wurde.

Eisen liefert im Chlorstrom bei 238° leicht ein Sublimat von Eisenschlorid.

Man ist nach unserer Methode also bei Weitem nicht im Stande alle Verunreinigungen im Platin aufzufinden; sie hat sich besonders aussichtsvoll gezeigt für den Nachweis kleiner Mengen von Rhodium, Silber, Kupfer, Blei und Zink; über den Nachweis des letzteren, welches als Verunreinigung des Platins kaum in Betracht kommt, haben wir allerdings nur wenige Erfahrungen gesammelt.

Um die Empfindlichkeit der Trennung des Platins von den genannten Verunreinigungen durch Verflüchtigen in einem Strome von Kohlenoxyd und Chlor festzustellen, haben wir folgende Versuche gemacht:

10 g Platin wurden mit 0.4 mg Rhodium, 0.2 mg Blei, 0.2 mg Silber und 0.2 mg Kupfer, zusammen also mit 0.01 pCt. dieser Metalle vermischt und dem beschriebenen Destillationsverfahren unterworfen. Zum Nachweis der Verunreinigungen wurde der erhaltene geringe Rückstand (zu welchem auch die kleine Menge der im Glaswollpfropfen gebliebenen Chloride zu rechnen ist) mit Wasserstoff in gelinder Hitze reducirt und mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen; der salpetersaure Auszug lieferte mit Schwefelsäure einen Niederschlag von Bleisulfat; das Filtrat wurde durch Zusatz von Salmiak vom Platin befreit und mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Glühen der erhaltenen Sulfide konnte das Kupfer daraus durch Säuren extrahirt und an der Blaufärbung mit Ammoniak leicht erkannt werden. Der mit Salpetersäure ausgezogene ursprüngliche Rückstand wurde mit Ammoniak behandelt, in welchem sich das Chlorsilber löste; bei dem Ansäuern der Lösung zeigte sich die charakteristische Trübung. Der nunmehr gebliebene Rückstand wurde durch nochmalige Behandlung mit Chlor und Kohlenoxyd von dem grössten Theil des noch vorhandenen Platins befreit und mit Chlor und Kochsalz aufgeschlossen; die Lösung des Reactionsproductes zeigte nach der Behandlung mit Salmiak die charakteristische Rosafärbung, an welcher das Rhodiumchlorid erkannt wird. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass fast alle diese Reactionen mit ganz kleinen Mengen von Lösungen (0.5 bis 1 ccm) ausgeführt worden sind.

Wie der beschriebene Versuch zeigt, ist man nach unserer Methode also im Stande, noch 0.01 pCt. Verunreinigungen, bestehend aus Rhodium, Silber, Kupfer und Blei mit völliger Sicherheit nachzuweisen.

Auch bei der Analyse von Platinlegirungen haben wir uns der Kohlenoxydmethode mit Vortheil bedient, indem wir sie in den von Deville und Stas für diese Analyse angegebenen Gang eingefügt haben, um das Platin vom Rhodium und den letzten Mengen

Blei zu trennen. Die diese Metalle enthaltende Lösung wird, wenn die Menge des Rhodiums wesentlich grösser als 0.1 pCt. ist, mit Salmiak gefällt; das aus dem abgeschiedenen Platiusalmiak gewonnene Metall wird nun mit Chlor und Kohlenoxyd behandelt.

Ist jedoch die Menge des Rhodiums, wie es fast stets der Fall ist, nur gering, so reducirt man die Lösung mit Ameisensäure. Die hierfür von Deville und Stas gegebenen Vorschriften haben wir in einigen nebensächlichen Punkten verlassen und sind folgendermassen verfahren:

Die durch Eindampfen möglichst vom Säureüberschuss befreite Platinlösung wird in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, in dessen Hals durch ein Schliffstück ein Rückflusskühler eingepasst ist. Man neutralisirt mit Ammoniak, fügt die vier bis fünffache Menge der berechneten Ameisensäure und etwas Ammoniumacetat hinzu und bringt das Ganze auf etwa 500 ccm. Man erwärmt im Wasserbade auf 70—80°, bis die anfangs ziemlich heftige Kohlen-säureentwicklung nachgelassen hat, verbindet alsdann mit dem Kühler und kocht 24—30 Stunden. Das ausgeschiedene Metall wäscht man auf dem Filter mit ganz verdünnter Salzsäure und trocknet das Filter im Vacuum über Schwefelsäure und Kali. Das getrocknete Metall wird vorsichtig im Wasserstoffstrome geglüht, gewogen, und alsdann im Schiffchen mit Chlor und Kohlenoxyd behandelt; im Rückstande löst man etwa noch vorhandenes Blei mit Salpetersäure und bestimmt es als Sulfat, während man Rhodium und Platin mittels Kaliumbisulfat trennt. Das Filtrat von den reducirten Metallen wird nach den von Deville und Stas gegebenen Vorschriften, wie sie oben mitgetheilt sind, weiter untersucht.

Bei der Prüfung von Platin auf geringe Verunreinigungen verwendet man nach unseren Erfahrungen am besten drei gesonderte Portionen; ein Theil wird nach dem Bleiverfahren von Deville und Stas auf Palladium, Iridium und Ruthenium geprüft; ein zweiter Theil wird mit Königswasser aufgelöst; nach der Reduction des Platins durch Ameisensäure bestimmt man im Filtrate das Eisen; ein dritter Theil wird im Strome von Kohlenoxyd und Chlor verflüchtigt. Im Rückstand würde man Rhodium, Silber, Kupfer und Blei aufzusuchen haben. Verwendet man zu diesen Prüfungen je 10 g Platinmetall, so kann man folgende Mengen der Verunreinigungen noch leicht auffinden:

Iridium	0.003 pCt.
Ruthenium	0.005 "
Rhodium	0.004 "
Palladium	0.01 "
Eisen	0.001 "
Kupfer	0.002 "
Silber	0.002 "
Blei	0.002 "

In Bezug auf diese Zahlen muss bemerkt werden, dass dieselben für Iridium, Palladium, Kupfer, Blei und Silber etwa die äusserste Grenze angeben, bis zu welcher unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen der Nachweis dieser Metalle scharf und sicher gelingt. Zur Auffindung des Eisens wurde die Rhodanreaction angewandt, welche noch kleinere Mengen von Eisen als die oben angeführten erkennen lässt. Bezüglich des Rhodiums haben wir nachgewiesen, dass es bei Behandlung einer Platinlegirung mit Chlor und Kohlenoxyd vollständig zurückbleibt, und dass bei Gegenwart von 2 mg Platina, wie sie kaum im Destillationsrückstand vorkommen, noch 0.1 mg Rhodium erkannt werden kann. Somit dürfte auch die Auffindung von erheblich weniger als 0.004 pCt. Rhodium noch gelingen.

E. Gewinnung von reinem Platin.

Das für Gerätschaften technisch hergestellte Platin besitzt niemals einen höheren Grad von Reinheit. Da ganz reines Platin viel zu weich ist, um vortheilhaft zu Geräthen verarbeitet zu werden, setzt man ihm gewöhnlich 2–3 pCt. Iridium zu. Im Folgenden theilen wir eine Analyse mit, welche wir nach dem Deville-Stas'schen Verfahren mit einem von W. C. Heräus aus Hanau bezogenen Platintiegel ausgeführt haben. Die gleichen Verunreinigungen, wie in dem Material der Platintiegel fanden wir, nur in geringerer Menge, in einem aus dem Handel bezogenen gereinigten Platin; die bei der Analyse desselben erhaltenen Werthe sind den zuerst erwähnten gegenübergestellt.

	Platintiegel	Gereinigtes Platin
Pt . . .	96.90 pCt.	99.28 pCt
Ir . . .	2.56 ‹	0.32 ‹
Rh . . .	0.20 ‹	0.13 ‹
Pd . . .	Spur ‹	— ‹
Ru . . .	0.02 ‹	0.04 ‹
Fe . . .	0.20 ‹	0.06 ‹
Cu . . .	— ‹	0.07 ‹
	99.58 pCt ¹⁾	99.90 pCt.

Die Frage nach der technischen Herstellung grösserer Mengen reinen Platins erhielt erst Bedeutung, als es sich für die Herstellung der Normalmeter- und Normalkilogrammstücke um die Anfertigung einer Platiniridiumlegirung von bestimmter Zusammensetzung handelte.

¹⁾ Der beträchtliche Verlust bei dieser Analyse ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass sie die erste von uns nach dem Deville-Stas'schen Verfahren ausgeführte Uebungsanalyse war.

Auf Grund der Arbeiten von Stas und Deville ¹⁾ ist die Aufgabe, reines Platin und Iridium für den genannten Zweck in hinreichender Menge zu beschaffen, von der Firma Johnson und Matthey sehr befriedigend gelöst worden. Bezüglich der Darstellung reinen Iridiums, des bei weitem schwierigsten und am meisten zeitraubenden Theiles der Aufgabe, haben wir bereits oben einige Mittheilungen gemacht.

Nach Deville und Stas ist die zur Darstellung des reinen Platins angewandte Methode wieder das Bleiverfahren. Zur Abscheidung des Platins aus dem Bleiregulus wird ein ähnlicher Weg eingeschlagen, wie der ist, welchen die genannten Forscher für die Analyse von Platinlegirungen befolgt haben. Der dabei erhaltene mit etwas Rhodium verunreinigte Platinsalmiak wird in eine geschmolzene Mischung von Kalium- und wenig Ammoniumsulfat eingetragen und dadurch in ein Gemenge der Metalle übergeführt. Wenn alles Ammoniumsulfat durch geeignete Steigerung der Temperatur zersetzt ist, wird aus diesem Gemenge das Rhodium vom Kaliumsulfat aufgelöst, und es hinterbleibt reines Platin, welches erst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser ausgewaschen wird. In ähnlicher Weise beschreiben Johnson und Matthey ²⁾ das in ihrer Fabrik befolgte Verfahren zur Darstellung reinen Platins.

Aus dem so gewonnenen Metall sind die Normalmeter und Normalkilogrammstücke hergestellt worden. Die von Tornøe 1886 und 1889 ausgeführten Analysen der zur Herstellung dieser Typen benutzten Legirungen zeigen, bis zu welchem Grade die Reinigung des Platins und des Iridiums durchgeführt werden konnte.

	Kilogramme	Strichmeter	Endmeter
Ir	10.09 pCt.	10.10 pCt.	10.16 pCt.
Pt	89.90 >	89.81 >	89.83 >
Fe	0.01 >	Spur >	Spur >
Rh	Spur >	0.01 >	Spur >
Verlust . . .	-0.01 >	0.07 >	0.01 >
	<u>99.99 pCt.</u>	<u>99.99 pCt.</u>	<u>100.00 pCt.</u>

Das spezifische Gewicht des nach dem Verfahren von Deville und Stas hergestellten Platins beträgt nach Bestimmungen von Broch für das stark gehämmerte Metall mindestens 21.463.

Bei den Analysen, welche von uns mit dem reinsten, von der Firma Johnson und Matthey der Reichsanstalt eingesandten Platin ausgeführt wurden, ergab sich bei mehrfachen Bestimmungen ein Gehalt von 0.01 pCt. Rhodium und 0.01 pCt. Silber. Das Vorhandensein der ersteren Verunreinigung war aus dem ganzen

¹⁾ Procès verbaux du com. intern. des poids et mes. 1878.

²⁾ Johnson und Matthey, Jahresber. 1879, 1100; Chem. News 39, 175.

Gänge der vorgenommenen Reinigung wohl zu erwarten. Den Ursprung des Silbers in dem Platin von Johnson und Matthey vermögen wir nicht anzugeben; seine Auffindung geschah mit Hilfe der Kohlenoxydmethode; bei der Untersuchung nach dem Deville-Staschen Verfahren wäre uns der Silbergehalt wahrscheinlich entgangen.

In neuester Zeit hat sich auch in Deutschland, in Folge einer Anregung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, die Firma W. O. Heräus in Hanau mit der Darstellung reinen Platins beschäftigt. Das von dieser Firma angewandte einfache Verfahren hat vor dem erwähnten englischen den Vorzug, dass bei der Reinigung des Platins die Anwendung von Blei vermieden wird.

Ein im Sommer 1890 der Reichsanstalt geliefertes Präparat enthielt als Hauptverunreinigung etwa 0.02 pCt. Iridium. Seit dieser Zeit ist das in Hanau angewandte Verfahren noch erheblich verbessert worden. Eine vor wenigen Wochen von dort erhaltene Probe von 40 g Platin haben wir sorgfältig auf Verunreinigungen untersucht; wir konnten darin eine Spur Iridium deutlich nachweisen, dieselbe war aber nicht mehr quantitativ bestimmbar. Es ist uns nicht gelungen, Palladium oder Rhodium aufzufinden; das Metall enthielt jedoch eine Spur Eisen, höchstens 0.001 pCt.

Nach diesem Resultat ist man jetzt also in der Lage, aus dem deutschen Handel beliebig grosse Mengen Platins von einem Grade der Reinheit zu beziehen, wie er bei einem käuflichen Präparate nur sehr selten anzutreffen ist.

Bei den in der letzten Zeit von Seubert, von Halberstadt und von Dittmar und M'Arthur ausgeführten Arbeiten über das Atomgewicht des Platins geschah die Trennung von den Verunreinigungen im Wesentlichen nach der Methode von v. Schneider. Nach demselben reinigt man bekanntlich das Platin dadurch, dass man das rohe Metall in Königswasser löst und die Lösung mit Natronlauge kocht, wobei man Sorge trägt, durch etwas Alkohol das entstehende unterchlorigsaure Natron zu zerstören. Hierbei werden alle Tetrachloride der Platinmetalle ausser dem des Platins selbst in niedrigere Chlorirungsstufen übergeführt. Die Verunreinigungen bleiben daher, so weit sie nicht schon durch die Behandlung mit Natron gefällt sind, in der Lösung, wenn man das Platin mit Hilfe von Salmiak daraus niederschlägt. Aus Versuchen von Stas und Deville geht hervor, dass aus Platinlösungen, welche grössere Mengen der Sesquichloride von Iridium, Rhodium, Ruthenium und Eisen enthalten, durch Salmiak kleine Mengen dieser Metalle mit dem Platin zusammen ausgefällt werden; ebenso fand Wilm, dass Platinsalmiak, welcher aus eisen- oder kupferhaltiger Platinlösung ausfällt, niemals von jenen Metallen frei ist, eine Beobachtung, welche auch wir bestätigt gefunden haben;

wir selbst haben daher über Platin, welches nach dem Schneider'schen Verfahren gereinigt wurde, keine Erfahrungen gesammelt, um so weniger, als wir durch die Güte des Hrn. Professor Dr. Finkener mit einer von ihm selbst erprobten einfachen Methode bekannt wurden, das Platin sicher und vollständig zu reinigen; Hr. Professor Finkener hat uns in sehr dankenswerther Weise gestattet, den von ihm eingeschlagenen Weg hier zu erwähnen, obwohl darüber von seiner Seite noch nichts veröffentlicht worden ist.

Das Verfahren von Finkener lehnt sich an die Schneider'sche Methode an. Es besteht darin, dass das Platin in Natriumplatinchlorid übergeführt und dieses Salz unter Zusatz von etwas Soda aus warmer Lösung umkrystallisirt wird.

Die Entfernung der Verunreinigungen, namentlich des Iridiums, gelingt durch Umkrystallisiren des Natriumdoppelchlorids aus Wasser allein nicht, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben; man kann auf diese Weise zwar zu iridiumärmerem, aber nicht zu iridiumfreiem Platin gelangen.

Wir haben eine grössere Menge Platin nach dem Finkener'schen Verfahren gereinigt. Als Ausgangsmaterial diente das technisch gereinigte Platin, dessen Analyse oben mitgetheilt wurde. Die daraus erhaltene, von Stickstoffoxyden befreite Chloridlösung wurde mit der berechneten Menge von eisenfreiem Chlornatrium stark eingedampft und während des Erkaltens gut umgerührt. Aus dem erhaltenen Krystallbrei wurde durch Absaugen die Mutterlauge entfernt; dieselbe war braun gefärbt und enthielt den grössten Theil der Verunreinigungen; wir konnten Iridium, Eisen und Kupfer in derselben nachweisen.

Die orangerothenen Krystalle wurden mit concentrirter Kochsalzlösung, in welcher sie schwerer löslich sind als in Wasser, gewaschen und in warmer 1 procentiger Sodalösung aufgelöst. Dabei hinterblieben sehr kleine Mengen eines dunklen iridiumhaltigen Niederschlages. Das beim Erkalten der filtrirten Lösung ausgeschiedene Salz wurde darauf wiederholt in derselben Weise aus verdünntem Alkali umkrystallisirt, ohne dass ein solcher Niederschlag wieder auftrat.

Wir haben dann das in der beschriebenen Weise gereinigte Salz bei 120° entwässert und im Wasserstoffstrom bei niedriger Temperatur reduzirt, das erhaltene Platinschwarz mit Wasser lange gewaschen, endlich getrocknet und geglüht. Das geglühte Metall wurde darauf aufs Neue mit viel Wasser, mit verdünnter Salzsäure und mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure, zuletzt wieder andauernd mit Wasser gewaschen. Schon in dem durch zweimaliges Umkrystallisiren des Doppelsalzes gereinigten Platin konnte nach den oben mitgetheilten

Methoden eine metallische Verunreinigung nicht mehr aufgefunden werden ¹⁾.

Da die Empfindlichkeit unserer Methode aber keine unbegrenzte ist, so liegt doch die Möglichkeit vor, dass das Metall noch verunreinigt war. Eine Wiederholung des Krystallisationsprocesses musste offenbar die Menge dieser Verunreinigungen wesentlich vermindern, denn die angewandte Methode beruht auf dem Princip, dass die Substanz der ausgeschiedenen Krystalle immer reiner ist, als die in der Mutterlauge bleibenden Antheile.

Das Material, welches zu den oben beschriebenen Versuchen über die Empfindlichkeit der Reaction diente, war nach dem Finkener'schen Verfahren gereinigt worden; es geht daraus hervor, dass die etwa noch darin vorhandenen Verunreinigungen ihrer Menge nach von wesentlich niedrigerer Grössenordnung sind, als die von uns zugefügten Mengen der fremden Metalle.

Den Grad der Reinheit des nach dem Finkener'schen Verfahren gereinigten Platins können wir nicht definiren, doch lässt sich aus dem, was oben über die Empfindlichkeit der einzelnen analytischen Methoden gesagt ist, ein zahlenmässiger Ausdruck für den Minimalbetrag der Reinheit des Präparates gewinnen. Bei Anwendung von jedesmal 10 g Substanz zu den einzelnen Bestimmungen konnten wir noch im Ganzen etwa 0.03 pCt. Verunreinigungen im Metall nachweisen, wenn diese aus Iridium, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Eisen, Kupfer und Silber bestanden. Die Anwesenheit von Palladium und Ruthenium, — des letzteren zumal bei Abwesenheit von Iridium — ist sehr wenig wahrscheinlich. Zieht man dies in Betracht, so bleibt noch ein sicher nachweisbarer Betrag von 0.014 pCt. Verunreinigungen, wenn diese aus den 6 Metallen Iridium, Rhodium, Eisen, Kupfer, Blei und Silber bestehen. Wie oben erwähnt wurde, haben wir bei unseren Versuchen bezüglich des Nachweises von Rhodium und Eisen noch nicht die äusserste Grenze erreicht. Es darf daher, wenn in einem Platin nach den von uns befolgten Methoden Verunreinigungen nicht mehr nachweisbar sind, darin ein Gehalt von

mindestens 99.99 Procent Platin

als erwiesen gelten.

¹⁾ Spuren von Nichtmetallen oder von leicht oxydirbaren Metallen, deren Anwesenheit möglich ist, würden jedenfalls aus dem Platin noch dadurch zu entfernen sein, dass man dasselbe schmilzt; wir haben jedoch diesen letzten Schritt zur Reinigung unseres Präparates nicht gethan.

Das aus diesem Platin hergestellte Wasserstoffplatinchlorid bildet hell-orangerothe, an der Luft haltbare Krystalle.

Aus unseren Versuchen geht also als Endergebniss hervor, dass das Platin eines der Metalle ist, welche mit grosser Leichtigkeit im Zustande sehr hoher Reinheit erhalten werden können.

Charlottenburg, den 15. Februar 1892.

102. A. Berkenheim: Ueber Menthol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Moskau.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzter Zeit gewannen die den Uebergang von den Fettkörpern zu den aromatischen Verbindungen bildenden Körper mit einer ringförmig geschlossenen Kohlenstoffkette, wie auch die Polymethylene immer mehr und mehr Interesse. Zu diesen Verbindungen müssen viele natürlich vorkommende Stoffe gerechnet werden: so nach den letzten Untersuchungen wahrscheinlich die meisten Terpene, die Kohlenwasserstoffe und Säuren der kaukasischen Naphta, der Gegenstand der Untersuchungen von Markownikoff und seinen Schülern. Derselbe fasst diese Verbindungen in die Klasse der Naphtene mit den ihnen isologen Naphtilenen, $C_n H_{2n-2}$, und Terpenen, $C_n H_{2n-4}$, zusammen. Zu den Alkoholen der Naphtenreihe, $C_n H_{2n}$, rechnet derselbe auch das Menthol, was ich auf dessen Veranlassung durch eine Untersuchung zu bestätigen übernahm. Ausserdem schien das Menthol ein grosses Interesse zu bieten, da verschiedene Thatsachen darauf hinwiesen, dass es nicht schwer halten wird, von ihm einen Uebergang zu den Terpenen zu finden.

Zur Lösung der ersten Aufgabe, d. h. zur Aufklärung der Beziehung des Menthols zu den Naphtenen, unternahm ich die Reduction des Menthols, indem ich zu diesem Zwecke zuerst die Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascendi auf das Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, in Arbeit nahm.

Etwas über die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid wurde mit Petroläther übergossen und das Menthol in kleinen Portionen unter Umschütteln und sorgfältiger Eiskühlung eingetragen, indem jedesmal das Aufhören der Salzsäureentwicklung abgewartet wurde. Nach Entfernung des Petroläthers wird das erhaltene Product fractionirt, wobei aus 100 g Menthol 70 g einer bei 209—210.5 g (uncorr.) siedenden Fraction und 15 g einer bei 167—169° (uncorr.) siedenden Fraction erhalten wird.