

326. A. Gutbier und L. v. Müller: Studien über Rhodium.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Juni 1909.)

In Gemeinschaft mit M. Rieß hat der eine von uns vor einiger Zeit über die gewichtsanalytische Bestimmung des Rhodiums berichtet¹⁾ und Untersuchungen über die mittels Hydrazin zu bewerkstelligende Trennung des Rhodiums von den Halogenen in Aussicht gestellt. Wir haben nun derartige Versuche ausgeführt und wollen die Resultate hier kurz mitteilen.

A. Gutbier und M. Rieß²⁾ haben nachgewiesen, daß Rhodium aus Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen durch Hydrazinsulfat nur bei Gegenwart eines geringen Überschusses an freiem Alkali quantitativ abgeschieden wird. Wir wünschten aber, bei der Trennung des Metalls von den Halogenen die Gegenwart von Natron- oder Kalilauge zu vermeiden, und haben das Hydrazinsulfat daher durch Hydrazinhydrat ersetzt, das, wie A. Gutbier und G. Hofmeier³⁾ bereits vor einigen Jahren gezeigt haben, auch Rhodiumverbindungen glatt zu Metall reduziert.

Als Analysensubstanzen wurden aus den uns zur Verfügung stehenden Rhodiumverbindungen Chloropentamminrhodiumchlorid, $\text{Rh}[\text{NH}_3]_5\text{Cl}_3$, und das entsprechende Bromobromid, $\text{Rh}[\text{NH}_3]_5\text{Br}_3$, ausgewählt. Beide Acidopentamminsalze stammten von Atomgewichtsbestimmungsmaterial her und waren somit hervorragend rein.

Da die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Einlagerungsverbindungen des Rhodiums bisher noch nicht untersucht worden war, haben wir zunächst den Verlauf der Reaktion eingehend studiert und mit Hilfe der kürzlich beschriebenen Methoden⁴⁾ nachweisen können, daß Hydrazinhydrat aus rein wäßrigen Lösungen von Chloropentamminrhodiumchlorid bezw. Bromopentamminrhodiumbromid metallisches Rhodium abscheidet.

Aus den früher angegebenen Gründen⁵⁾ haben auch wir dafür gesorgt, daß sich das Metall während der Reduktion nicht als tief schwarzes, amorphes Pulver, sondern in Form der prächtig glänzenden Metallfitter ausschied. Das läßt sich durch Arbeiten mit nicht zu stark konzentrierten Lösungen leicht erreichen.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1437 [1909].

²⁾ l. c. — Vergl. auch P. Jannasch und O. v. Mayer, diese Berichte **38**, 2130 [1905].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **71**, 452 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 1438 [1909]. ⁵⁾ Diese Berichte **42**, 1438 [1909].

Wir haben für die mittels Hydrazinhydrat auszuführende gewichtsanalytische Bestimmung des Rhodiums in Acidopentamminsalzen folgende Bedingungen als zuverlässig erkannt.

S. M. Jörgensen¹⁾ hat nachgewiesen, daß die beiden genannten Einlagerungsverbindungen des Rhodiums in Wasser von gewöhnlicher Temperatur recht schwer löslich sind. Man übergießt daher die abgewogene Substanz mit viel heißem Wasser — für 0.1—0.2 g Chloropentamminrhodiumchlorid 150—200 ccm Wasser, für Bromopentamminrhodiumbromid der geringeren Löslichkeit wegen entsprechend mehr — und stellt das bedeckte Becherglas auf ein siedendes Wasserbad. Wenn nach kurzer Zeit vollständige Lösung eingetreten ist, wird die Flüssigkeit mit 10-prozentiger Hydrazinhydratlösung in geringem Überschuß vermischt und auf dem Wasserbade weiter erhitzt.

Bildung von kolloidalem Rhodium wird unter diesen Umständen nicht beobachtet, denn die Flüssigkeit bleibt vollkommen farblos. Nach und nach perlen kleine Gasblasen vom Boden des Becherglases auf — ein Zeichen, daß die Reduktion beginnt. Die Gasentwicklung nimmt bald an Geschwindigkeit zu, und plötzlich scheidet sich — ohne daß man infolge der außerordentlich großen Geschwindigkeit, mit der sich die Reduktion vollzieht, die Bildung des Rhodiumsols, wenn auch nur vorübergehend, beobachten könnte — das Rhodium in Gestalt eines prachtvoll glänzenden Metallspiegels am Boden und an den Wandungen des Becherglases aus. Gleichzeitig tritt Geruch nach Ammoniak intensiv auf²⁾.

Der Metallspiegel legt sich an die Gefäßwände nur leicht an und löst sich bei weiter fortgesetztem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade infolge der sehr stürmisch werdenden Gasentwicklung in kleinen, metallglänzenden Flittern los, die in der Flüssigkeit umhergewirbelt werden. Langsam, wie sie eingesetzt hat, läßt die Gasentwicklung nach und hört schließlich ganz auf; die Gefäßwandungen sind dann in der Regel wieder tadellos sauber, während sich der Niederschlag am Boden des Becherglases gesammelt hat. Die über dem Rhodium stehende Flüssigkeit enthält Ammoniak, aber kein Hydrazin mehr, und geringe Mengen von 10-prozentiger Hydrazinhydratlösung, die man zur Prüfung auf quantitative Fällung hinzufügt, sind nach kurzer Zeit und unter den beschriebenen Erscheinungen vollständig zersetzt.

Man erhitzt nun das Reaktionsgemisch, einerseits, um etwa vorhandenes festes Rhodiumsol zu zerstören, andererseits, um das Ammoniak zu vertreiben, im bedeckten Becherglase auf einem Asbestteller längere Zeit zum Sieden, läßt etwas erkalten und gießt dann die über dem Rhodium stehende klare Flüssigkeit durch ein quantitatives Filter ab. Der Niederschlag wird so oft mit geringen Wassermengen, die man durch dasselbe Filter laufen läßt, ausgekocht, bis sich das Filtrat als halogenfrei erweist, dann erst vollständig auf das Filter gebracht und noch mit heißem Wasser nachgewaschen.

Man trocknet bei 105°, verascht das vom Rhodium möglichst befreite Filter im gewogenen Rose-Tiegel, gibt den Niederschlag hinzu, glüht erst

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 442, 464 [1883].

²⁾ Ich werde über diese Erscheinungen später ausführlich berichten. G.

kurze Zeit an der Luft, dann unter Wasserstoff und läßt schließlich im sauerstofffreien Kohlendioxidstrom erkalten. Dies Verfahren wird bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

In den mit den Waschwässern vereinigten und auf ein angemessenes Volumen eingengten Filtraten wird bei der Prüfung auf quantitative Fällung keine Abscheidung von Rhodium mehr beobachtet.

Erhalten wurden u. a. folgende Resultate:

1. Chloropentamminrhodiumchlorid. — 0.1310 g Sbst.: 0.0458 g Rh. — 0.2176 g Sbst.: 0.0770 g Rh. — 0.1741 g Sbst.: 0.0614 g Rh. — 0.1464 g Sbst.: 0.0514 g Rh.

$\text{Rh}[\text{NH}_3]_5\text{Cl}_3$. Ber. Rh 34.95. Gef. Rh 34.96, 35.38, 35.26, 35.11.

2. Bromopentamminrhodiumbromid. — 0.1020 g Sbst.: 0.0246 g Rh. — 0.1244 g Sbst.: 0.0301 g Rh.

$\text{Rh}[\text{NH}_3]_5\text{Br}_3$. Ber. Rh 24.05. Gef. Rh 24.11, 24.19.

Nachdem somit nachgewiesen worden war, daß sich Hydrazinhydrat für den gewünschten Zweck eignet, führten wir die Trennungsversuche so aus, daß wir das Metall in beschriebener Weise abschieden und zur Wägung brachten, aus den mit den Waschwässern vereinigten Filtraten das Halogensilber wie üblich ausfällten, auf einem Neubauer-Tiegel sammelten und bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz trockneten.

Die folgenden Analysen zeigen, daß dieses Verfahren zufriedenstellende Resultate liefert:

1. Chloropentamminrhodiumchlorid. — 0.2063 g Sbst.: 0.0719 g Rh, 0.2993 g AgCl. — 0.0787 g Sbst.: 0.0276 g Rh, 0.1142 g AgCl. — 0.1478 g Sbst.: 0.0512 g Rh, 0.2175 g AgCl. — 0.2569 g Sbst.: 0.0899 g Rh, 0.3770 g AgCl.

$\text{Rh}[\text{NH}_3]_5\text{Cl}_3$. Ber. Rh 34.95. Gef. Rh 34.85, 35.07, 34.65, 34.99.

Ber. Cl 36.13. Gef. Cl 35.87, 35.90, 36.39, 36.28.

2. Bromopentamminrhodiumbromid. — 0.1806 g Sbst.: 0.0434 g Rh, 0.2410 g AgBr. — 0.2356 g Sbst.: 0.0564 g Rh, 0.3123 g AgBr. — 0.1807 g Sbst.: 0.0430 g Rh, 0.2403 g AgBr. — 0.3020 g Sbst.: 0.0722 g Rh, 0.4020 g AgBr.

$\text{Rh}[\text{NH}_3]_5\text{Br}_3$. Ber. Rh 24.05. Gef. Rh 24.03, 23.94, 23.80, 23.91.

Ber. Br 56.04. Gef. Br 56.79, 56.41, 56.59, 56.64.

Bei der Ausführung dieser Versuche standen Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

Erlangen, am 27. Mai 1909.