

Pentaacetyl-protocetrarsäure aus Benzyläther-protocetrarsäure: Wird die Äther-säure mit Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure behandelt, so resultiert ein Produkt, das in alkohol. Lösung von Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Nach dem Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser bildet es farblose Krystalle vom Schmp. 113°. Eine Mischprobe mit der Pentaacetyl-protocetrarsäure zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

146. H. Wölbling: Nachweis und Bestimmung kleiner Gehalte von Platinmetallen.

(Eingegangen am 21. März 1934.)

Für die Elemente der Platingruppe fehlt es nicht an Reaktionen großer Empfindlichkeit, welche sich zur Bestimmung kleinster Mengen eignen; bei gemeinsamen Vorkommen bereitet aber die Ermittlung kleiner Gehalte große Schwierigkeiten. Nachstehend seien daher Farbreaktionen beschrieben, welche kolorimetrische Ermittlungen der einzelnen Platinmetalle nebeneinander noch bei Bruchteilen eines Milligramms gestatten und in einem einfachen kurzen Gang durchführbar sind.

Osmium und Ruthenium werden bei der Untersuchung auf die Platingruppe zweckmäßig vorher durch Verflüchtigung als Tetroxyde abgetrennt und in ihren Destillaten besonders ermittelt. Dabei empfiehlt sich für Osmium die äußerst empfindliche Rotfärbung beim Erhitzen mit Thioharnstoff und Salzsäure unter Zusatz von Zinn(II)-chlorid. Letzteres beschleunigt und vertieft die Reaktion und verhindert eine Beeinflussung der Farbe durch eine analoge blaue Reaktion etwa vorhandenen Rutheniums. Noch 10^{-6} g/ccm sind durch deutliche Rotfärbung erkenntlich, während ohne Zinn(II)-chlorid die Thio-carbamid-Reaktion des Osmiums noch bei 5-fach größerer Konzentration nicht sichtbar wird.

Ruthenium wird am besten durch Thio-carbamid oder eine kürzlich von B. Steiger beobachtete blaue Farbenreaktion mit Rubeanwasserstoff¹⁾ nachgewiesen, welche der bekannten Thioharnstoff-Reaktion an Farbtiefe noch überlegen ist. Man bewirkt sie durch Kochen mit Rubeanwasserstoff in Eisessig zur neutralen oder sauren Lösung. Die Reaktion wird durch Osmium nicht gestört, wenn letzteres mit Äthylacetat ausgeschüttelt wird; Platin, Palladium, Gold und Silber geben Fällungen, welche sich aber durch Zentrifugieren leicht abtrennen lassen.

Zur Ermittlung kleiner Platin-Gehalte bedient man sich seit längerem der Farbenreaktion mit Zinn(II)-chlorid in salzsaurer Lösung. Die Reaktion, welche schon bei Platin-Konzentrationen von 10^{-6} g/ccm eine Gelbfärbung liefert und sich bei höheren Gehalten zu orange vertieft, verbindet mit großer Empfindlichkeit die Eignung zu kolorimetrischer Verwendung und läßt sich durch ihre Extrahierbarkeit mittels Äther oder Essigester auch in solchen Fällen sichtbar machen, wo eine unmittelbare Beobachtung in wäßriger Phase wegen Eigenfärbung nicht möglich ist. Sie hat aber in der bisher

¹⁾ Unveröffentlichte Privatmitteilung.

²⁾ L. Wöhler, Chem.-Ztg. **31**, 938 [1907] und Lange-Berl, Bd. II, 307 (7. Aufl.).

üblichen Form den Nachteil, durch ein ähnliches Verhalten des Rhodiums und Palladiums gestört zu werden, während andere Metalle, darunter auch die Platin-Beimetallo Ruthenium, Osmium und Iridium, ohne Einfluß sind. An sich sind die Stannochlorid-Reaktionen des Rhodiums und Palladiums in salzsaurer Chlorid-Lösung von derjenigen des Platins deutlich unterschieden, da die Rhodium-Reaktion nur langsam verläuft und einen rötlichen Ton zeigt, während Palladium Braunfärbungen gibt, die mehr oder weniger schnell über Oliv unter Abscheidung grauer Metallblättchen in ein grünes, in organischen Solvenzien nicht lösliches Hydrosol übergehen. Bei gemeinsamem Vorkommen von Platin, Palladium und Rhodium erhält man daher Färbungen, welche analytisch nicht verwendbar sind. Behandelt man aber diese Färbungen oder ihren Essigester-Auszug mit Ammoniak und säuert darauf wieder an, so erhält man Platin und Rhodium als äther-lösliche Farb-reaktionen, Palladium aber als Grünfärbung, die aus der wäßrigen Phase nicht ausgeschüttelt werden kann. Zu gleichem Ergebnis gelangt man, wenn Zinn(II)-chlorid von vornherein zur ammoniakalischen Lösung gegeben wird und die entstehenden Trübungen mittels Salzsäure wieder gelöst werden.

Durch vorhergehende Ammoniak-Behandlung kann die Palladium-Färbung mit Zinn(II)-chlorid bei größeren Säure-Konzentrationen völlig verhindert werden; die Farb-reaktion des Platins wird dadurch nur wenig abgeschwächt, die Rhodium-Reaktion nicht beeinflußt. Bei kleiner Acidität liefert Palladium auch nach der Ammoniak-Komplex-Bildung auf Zusatz von Stannochlorid die erwähnte Grünfärbung, welche Konzentrationen von $1-4 \times 10^{-5}$ g/ccm deutlich unterscheiden und kolorimetrisch auswerten läßt. In gemeinsamen salzsaurer Lösungen der Platinmetallchloride erhält man nach vorheriger Ammoniak-Behandlung bei etwa $1/1$ -n. Acidität auf Zusatz von Zinn(II)-chlorid zunächst nur eine dem Platin-Gehalt bei gleicher Behandlung entsprechende Gelbfärbung, allmählich vertieft sich die Farbe durch die Rhodium-Reaktion, und nach dem Ausschütteln mit Essigester kann in der wäßrigen Phase durch Abstumpfen mit Ammoniak die grüne Palladium-Reaktion hervorgerufen werden. Iridium und Ruthenium sind auf diese Reaktion ohne Einfluß, indem sie farblos in der wäßrigen Phase verbleiben.

Zur Erkennung des Rhodiums in den gemeinsamen Farblösungen mit Platin dient die Rotfärbung, welche Rhodium-Lösungen auf Zusatz von Alkalijodid annehmen, während die Zinn(II)-chlorid-Reaktion des Platins durch Alkalijodid nicht verändert wird. Entfernt man die Platin-Färbung aus der wäßrigen Lösung unmittelbar nach dem Zusatz der Zinnlösung und vor Zugabe des Alkalijodids durch Ausschütteln mit Äthylacetat, so kann ein Einfluß des Platins auf die Jodidfärbung des Rhodiums vermieden und letztere kolorimetrisch verwertet werden. Zweckmäßig beschränkt man den Jodid-Zusatz auf den Essigester-Auszug der Rhodium-Zinnchlorid-Färbung, weil in wäßriger Phase bei Anwesenheit von Iridium und Palladium schwache Braunfärbungen eintreten und störend wirken können; auch wird nachher die grüne Palladium-Reaktion durch Alkalijodid beeinträchtigt.

Iridium läßt sich aus der Braunfärbung salzsaurer Lösungen mit überschüssigem Chlorwasser kolorimetrisch ermitteln. Die Färbungen werden durch kleine Konzentrationen anderer Platinmetalle kaum beeinflußt, größere lassen sich leicht beseitigen. Palladium kann man beispielsweise als Jodid

gut abscheiden; nach der Ammoniak-Behandlung verläuft aber die Fällung nur äußerst langsam und wird erst im Verlaufe eines Tages vollständig.

Die beschriebenen Farbreaktionen sind im allgemeinen für Konzentrationen von 10^{-5} g/ccm gut sichtbar und innerhalb von einigen Vielfachen auf eine Einheit zu unterscheiden. Durch Variierung der Volumina und Beobachtungs-Schichten ist eine kolorimetrische Auswertung in weiten Grenzen möglich.

Für die praktische Analyse empfiehlt sich nachstehende Ausführung des Verfahrens: Die von Osmium, Ruthenium und Gold befreiten Lösungen der Chloride der Platinmetalle werden ammoniakalisch gemacht und nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf etwa $\frac{1}{1}$ -n. Acidität mit Zinn(II)-chlorid-Lösung tropfenweise versetzt, bis die eintretende Färbung nicht mehr zunimmt. Man schüttelt alsdann in einem Rothescen Apparat mit dem doppelten Volumen Äthylacetat³⁾ aus und trennt nach erfolgter Klärung der beiden Schichten durch Ablassen der wäßrigen in die untere Kugel. Zur Vervollständigung der Scheidung wird der Essigester-Auszug in der oberen Kugel mit stannochlorid-haltiger Normalsäure geschüttelt, die wäßrige Phase in der unteren Kugel mit Essigester. Nach Vereinigung der Waschflüssigkeiten mit ihren Hauptlösungen bestimmt man das Platin kolorimetrisch durch Vergleich mit Lösungen bekannter Konzentration und gleicher Behandlung. Die wäßrige Phase bleibt zum Ablauf der Rhodium-Reaktion 1–2 Stdn. stehen und wird zur Extraktion der Rhodium-Färbung ebenfalls mit Essigester ausgeschüttelt. In diesem Auszug erfolgt alsdann die Rhodium-Bestimmung kolorimetrisch. Die wäßrige Phase, welche nunmehr Palladium und Iridium enthalten kann, wird mit Ammoniak abgestumpft, um die grüne Reaktion des Palladiums hervorzurufen. Nach ihrer kolorimetrischen Auswertung versetzt man mit überschüssigem Chlorwasser und bestimmt den Iridium-Gehalt aus der Intensität der Braunfärbung. Zuweilen tritt die grüne Palladium-Reaktion nicht rein in Erscheinung, dann läßt sich Palladium aus der zinnchlorid-haltigen Lösung durch Alkalijodid über Nacht abscheiden und nach Lösung in Chlorwasser bei nicht zu großem Lösungsvolumen ebenfalls durch Färbung ermitteln.

Zur Isolierung kleiner Gehalte von Platin-Metallen außer Iridium aus verd. Lösungen kann man sich zuweilen mit Vorteil der Adsorption durch aktive Kohle⁴⁾ bedienen. So gelingt es, mit Hilfe von Carboraffin noch Milligramme von Platin, Palladium, Osmium, Ruthenium aus 1 l 0.01-n. salzsaurer Lösung bis auf Rest-Konzentrationen von 10^{-8} g/l niederzuschlagen; beim Rhodium wurden Rest-Konzentrationen von 10^{-7} g/l erzielt, beim Iridium nur geringe Adsorptionen. Von den Fällungen des Goldes und Silbers durch A-Kohle unterscheiden sich diejenigen der Platinmetalle dadurch, daß sie nicht metallisch sind und durch heiße konz. Lösungen von Kochsalz oder Salzsäure wieder ausgelaugt werden. Größere Säurekonzentrationen oder Verminderung der Kohlenmenge beeinträchtigen die Abscheidung. So erhält man in 0.1-n. salzsaurer Lösung mit 20-facher Kohlenmenge bei Platin und Palladium nur Abscheidungen bis 10^{-5} g/l, während Rhodium und Ruthenium nur wenig adsorbiert werden.

³⁾ Das Teilungs-Verhältnis zwischen wäßriger Phase und Äthylacetat beträgt für die Platin-Reaktion nur 1:4.8.

⁴⁾ Wölbling, Angew. Chem. 1932 (A), 720.

Silika-Gel übt auf Platinmetalle in saurer Lösung nur geringes Adsorptionsvermögen aus, während ammoniakalische Lösungen sofort hochgradig adsorbiert werden.

Bemerkenswert ist auch die Mitfällung der Platinmetalle bei der Abscheidung des Eisens und Aluminiums durch Ammoniak. Mittels 15-facher Menge Al bzw. Fe konnten kleine Konzentrationen von Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium vollständig niedergeschlagen werden; bei Osmium und Palladium waren die Abscheidungen nur unvollständig.

Chem. Laborat. d. Abteil. für Bergbau, Techn. Hochschule Berlin.

147. Robert Schwarz und Fritz Heinrich: Über das Nitrosoniumchlorid.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. März 1934.)

Die soeben erschienene Abhandlung von E. Tiede¹⁾ über den „roten Chlorwasserstoff“, d. h. die Additionsverbindung NO—HCl veranlaßt uns zur Veröffentlichung einiger eigener Versuche über diese interessante, erstmalig von H. Rodebush und O. Yntema²⁾ genauer untersuchte, als „Nitrosoniumchlorid“ zu bezeichnende Verbindung.

Ebenso wie anderen Autoren kam uns dieser Körper rein zufällig und ungewollt in die Hände; er blieb zunächst rätselhaft und konnte erst auf allerhand Umwegen als die schon beschriebene Verbindung NO—HCl entlarvt werden. Wir erwähnten sie erstmalig im Jahre 1932 gelegentlich einer Untersuchung³⁾ über die Reaktionen des Germanium-chloroforms, GeHCl₃. Beim Überleiten des Dampfes dieser Verbindung über molekulares Silber trat in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ein hellroter Beschlag auf, der schon wenige Grade oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft verschwand. Er bildete sich stets nur zu Beginn der Umsetzung mit frischem Silber, größere Mengen waren nicht zu erhalten. Wir vermuteten damals, daß es sich um das monomolekulare Hydrid GeH handle. Als wir der merkwürdigen Erscheinung nachgingen, zeigte es sich, daß die Menge des entstehenden, sehr intensiv gefärbten Körpers von der Menge des angewandten molekularen Silbers abhing, sich nach dem ersten Überleiten des Dampfes von GeHCl₃ (und ebenso von SiHCl₃) nicht mehr vermehrte und also wohl notwendigerweise auf eine am Silber befindliche Verunreinigung zurückzuführen sein mußte.

Das „molekulare“ Silber war nach der Vorschrift von Gomberg und Cone⁴⁾ durch Fällung von Silbernitrat mit Salzsäure und elektrolytische Reduktion des Chlorsilbers dargestellt worden. Wir erinnerten uns nun lange zurückliegender Versuche über die photochemische Zersetzung des Chlorsilbers⁵⁾, bei denen festgestellt wurde, daß ein großer Unterschied im

¹⁾ E. Tiede, B. **67**, 492 [1934].

²⁾ W. H. Rodebush u. Th. O. Yntema, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 332 [1923].

³⁾ R. Schwarz u. F. Heinrich, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 274 [1932].

⁴⁾ Gomberg u. Cone, B. **39**, 3287 [1916].

⁵⁾ R. Schwarz u. H. Stock, B. **54**, 2111 [1921].