

Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XXI. Mitteilung)

Die Bestimmung des Rhodiums und seine Trennung von Platin und anderen Metallen

Von

LUDWIG MOSER † und HANS GRABER

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1931)

Das dem Iridium entsprechende leichte Platinmetall Rhodium ist ebenfalls in Königswasser unlöslich und wird am besten im feinverteilten Zustand im Gemenge mit Natriumchlorid im Chlorstrom aufgeschlossen, wobei sich leichtlösliches Na_3RhCl_6 bildet, dessen rosenroter Färbung das Metall seinen Namen verdankt. Im Handel kommt außerdem das Salz Rh(III)chlorid $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in reinem Zustand vor.

Die *Trennung* des Rhodiums vom Platin ist eine *schwierige* Aufgabe; sie ist deshalb besonders wichtig, weil schon kleine Mengen dieses Metalls das Platin in der Hitze brüchig machen.

A. Übersicht über das Schrifttum zur Trennung des Rhodiums von Platin.

Der leichteren Übersicht halber teilen wir diese Trennungen in folgende sechs Gruppen ein:

1. Durch die verschiedene Löslichkeit von *Doppelsalzen* aller Art.
2. Durch die Löslichkeit von Platin in *Königswasser*.
3. Die Trennungen durch Schmelzen des Rhodiums mit *Bisulfaten*.
4. Durch *Verflüchtigung* des Platins.
5. Durch *Hydrolyse*.
6. Die Trennungsversuche mittels *organischer Stoffe* und durch *Elektroanalyse*.

Zu 1—3:

Schon der Entdecker des Rhodiums, WOLLASTON¹, versucht eine Trennung, die auf der Schwerlöslichkeit von Na_3RhCl_6 in Alkohol und der Löslichkeit von Na_2PtCl_6 aufgebaut ist, jedoch zeigte CLAUS², daß die Löslichkeit des Rhodium(III)salzes bei Gegenwart von viel Platin zunehme. Er greift daher auf eine schon von BERZELIUS³ angegebene Methode zurück, wobei Platin mit konzentrierter NH_4Cl -Lösung gefällt wird. Durch oftmaliges Waschen mit verdünnter NH_4Cl -Lösung sucht er das mitgerissene Rhodium zu entfernen. Trotz weiterer mehrfacher Abänderungen⁴ ist eine quantitative Trennung auf diesem Wege unmöglich. Zwei Vorschläge stammen von GIBBS, wobei besonders der eine Weg⁵ umständlich ist. Durch Behandlung der beiden Doppelchloride mit KNO_2 erhält man bei Gegenwart von Alkohol Kaliumrhodium(III)nitrit, das sich teils in Lösung, teils beim Niederschlag von Kaliumplatin(IV)chlorid befindet. Durch mehrmalige Wiederholung der Nitritbehandlung und Herauslösen des K_2PtCl_6 mit heißem H_2O wird die endgültige Trennung bewerkstelligt; das Rhodiumdoppelsalz wird in HCl gelöst und mit NH_4Cl gefällt. Auf gleicher Grundlage arbeiten LEIDIÉ und QUENNESSEN⁶. Die zweite Methode von GIBBS⁷ gründet sich auf die Tatsache, daß Luteokobaltchlorid nur Rhodium, nicht aber Platin ausfällt. Durch vorhergehende Abscheidung der Hauptmenge des Rhodiums mit NaOH und darauffolgender Fällung des Platins mit NH_4Cl sucht VON SCHNEIDER⁸ eine Scheidung beider Metalle zu erreichen; dabei ist es jedoch von Nachteil, daß eine teilweise Reduktion von Pt(IV) zu Pt(II) erfolgt, das durch NH_4Cl nicht fällbar ist. PIRNGRUBER⁹ ersetzt dabei das NH_4Cl durch KCl . SAINTE-CLAIRE DEVILLE und STAS¹⁰ geben in ihrem berühmten Werk Verbesserungen bekannter Methoden an; so soll bei der Bisulfatschmelze die Temperatur entsprechend hoch gesteigert

¹ W. H. WOLLASTON, Phil. Trans. London 94, 1804, S. 419; Pogg. [2] 15, 1829, S. 299; 16, 1829, S. 168.

² C. CLAUS, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, 1854, Neudru. k.

³ BERZELIUS, Pogg. 13, 1828, S. 527, 437.

⁴ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, Ann. chim. phys. [3] 56, 1859, S. 439; C. A. MARTIUS, Ann. 117, 1860, S. 357; C. LEA, Am. Journ. Sci. [2] 38, 1864, S. 248; H. ROSE und R. FINKENER, Handbuch der analyt. Chemie 2, 1871, S. 227; M. WUNDER und V. THÜRINGER, Z. anal. Chem. 52, 1913, S. 740; J. KOIFMAN, Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 40, 1915, S. 22; L. DUPARC und C. H. HOLTZ, Helv. chim. Acta 2, 1919, S. 324; L. SCHNEIDER, Berg- und Hüttenmänn. Jahrb. d. Montanist. Hochschule Leoben [4] 71, 1923, S. 1; Anal. Ausschuß des russ. Platin-Instituts, Annales de l'institut de platine 4, 1926, S. 347, 351.

⁵ W. GIBBS, Am. Journ. Sci. [2] 34, 1862, S. 341.

⁶ E. LEIDIÉ, Compt. rend. 131, 1900, S. 888; Bull. soc. chim. [2] 25, 1901, S. 9; E. LEIDIÉ und L. QUENNESSEN, Bull. soc. chim. [3] 25, 1901, S. 840.

⁷ W. GIBBS, Am. Journ. Sci. [2] 37, 1864, S. 57.

⁸ W. VON SCHNEIDER, Liebigs Ann. 5 [Suppl.], 1867, S. 261.

⁹ H. PIRNGRUBER, Chem. Ind. 2, 1888, S. 306.

¹⁰ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und J. S. STAS, Procès-verbaux des séances de 1877.

werden, um das bei niedrigerer Temperatur gelöste Platin unlöslich zu machen, sie soll aber auch nicht zu hoch sein, da sonst Rhodium mit dem Platin ungelöst zurückbleibt. Solche nicht reproduzierbare Angaben sind gänzlich wertlos. Für die Abscheidung des Platins als $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ wird umgekehrte Fällung bevorzugt, das beigemengte Rhodium wird durch Schmelzen mit KHSO_4 weggeschafft, wobei immer etwas Platin in Lösung geht. Dann wird das Rhodium durch Ameisensäure gefällt, was zwei Tage dauert, und neuerlich der Schmelze unterworfen. Die Fällung ist besonders bei Anwesenheit von größeren Mengen unvollständig. Es bedarf keiner Erklärung, daß eine derartige Methode keine Bedeutung besitzt. WADA und NAKAZONO¹¹ überprüfen die drei bedeutendsten Methoden zur Trennung des Rhodiums von Platin und stellen fest: Die Trennung durch NH_4Cl ist unvollständig, da stets geringe Mengen des Rhodiumdoppelsalzes mitgerissen werden. Die Scheidung durch Königswasser¹² ist gleichfalls unvollständig, da etwas Rhodium in Lösung geht. Die Anwendung von KHSO_4 führt auch nicht zum Ziel, da stets auch Platin mitgelöst wird. Die Trennung gelingt durch Kombination der drei fehlerhaften Verfahren, ist aber so umständlich, daß sie nicht in Betracht zu ziehen ist. Bei gewissen Mengenverhältnissen zwischen Rhodium und Platin erzielt man durch SCHOELLERS¹³ „Chlorprozeß“, eine etwas umständliche Modifikation der Chloroplatinatmethode, brauchbare Resultate.

Zu 4:

MYLIUS und FOERSTER¹⁴ verflüchtigen Platin in einem Strom von Chlor und Kohlenoxyd bei 240°; Rhodium bleibt wohl zurück, aber mit ihm immer auch etwas Platin.

Zu 5:

Als Vorläufer der Hydrolyse kann die Fällung des Rhodiums durch Kalkmilch angesehen werden¹⁵, wobei die Hauptmenge Platin in Lösung bleibt; schon CLAUS¹⁶ und VON SCHNEIDER¹⁷ haben auf die Ungenauigkeit dieses Verfahrens hingewiesen. Später fallen dann MYLIUS und MAZZUCHELLI¹⁸ in bikarbonatalischer Lösung bei Gegenwart von Bromwasser das Rhodium, wodurch Näherungswerte erhalten werden. WICHERS¹⁹ wendet BaCO_3 an; nach kurzem Kochen fällt in der Siedehitze $\text{Rh}(\text{OH})_3$ aus, das immer etwas $\text{Pt}(\text{OH})_4$ enthält. Deshalb wird die Fällung noch zweimal wiederholt. Dann wird neuerlich in HCl gelöst und das Rhodium als Sulfid

¹¹ J. WADA und T. NAKAZONO, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* 1, 1925, S. 139.

¹² J. NORDENSKJÖLD, *Svensk Kemisk Tidskrift*, 1905, S. 54; *Österr. Z. f. Berg- und Hüttenw.* 53, 1905, S. 473; L. WÖHLER und L. METZ, *Z. anorg. Chem.* 149, 1925, S. 297. Vergleiche B. KARPOW, *Annales de l'institut de platine* 6, 1928, S. 98.

¹³ W. R. SCHOELLER, *Analyst* 55, 1930, S. 550.

¹⁴ F. MYLIUS und F. FOERSTER, *Ber. D. ch. G.* 25, 1892, S. 665.

¹⁵ F. DÖBEREINER, *Liebigs Ann.* 14, 1835, S. 251.

¹⁶ C. CLAUS, a. a. O.

¹⁷ W. VON SCHNEIDER, a. a. O.

¹⁸ F. MYLIUS und A. MAZZUCHELLI, *Z. anorg. Chem.* 89, 1914, S. 1.

¹⁹ E. WICHERS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 46, 1924, S. 1818.

gefällt. Wir werden an anderer Stelle zeigen, daß die Fällung des Rhodiums als Sulfid bei Gegenwart von BaCl_2 oft zu hohe Werte liefert.

Zu 6:

TREADWELL und ZÜRCHER²⁰ berichten über die Elektrotitration der Platinmetalle mit TiCl_3 , die bereits von MÜLLER²¹ teilweise bearbeitet wurde. Nach ihnen erfolgt die Reduktion von RhCl_3 zu Metall bei so unedlen Potentialen, daß vielleicht eine fraktionierte Reduktion der edleren Platinmetalle (Pt, Pd) von den unedleren (Rh, Os) möglich sein wird. Eine darauf Bezug nehmende angekündigte zweite Mitteilung, die Einzelheiten bringen sollte, ist bisher nicht erschienen.

Endlich sei noch der Untersuchungen von OGBURN jun.²² gedacht, der die Fällbarkeit der Platinmetalle durch *organische* Stoffe bearbeitete; er kommt jedoch nur zu einer qualitativen Trennung, die, einem quantitativen Gange eingeordnet, Näherungswerte ergibt²³.

B. Experimentelles.

Auch hier gelang es, das System Bromid-Bromat, also *oxydierende Hydrolyse*, mit gutem Erfolge anzuwenden. Man kann so Rh(III)chlorid von Platin und von Gold in *einfacher* Weise quantitativ scheiden. Wir brauchen uns an dieser Stelle über das Wesen der sich dabei abspielenden Vorgänge nicht näher auszulassen und können auf die vorhergehende Mitteilung verweisen. Der sich dabei bildende grün-schwarze Niederschlag entspricht jedoch nach von uns ausgeführten Analysen nach dem Glühen nicht RhO_2 , sondern, da sich der Mittelwert des getrockneten und auf 700° erhitzten Oxydes zu 13.12% O ergab, es müßte hier überraschenderweise RhO vorliegen, dessen Sauerstoffgehalt 13.46% beträgt. Vielleicht handelt es sich auch um ein *Gemisch* von Oxyden; jedenfalls erscheint uns die *präparative* Seite des Endproduktes der Hydrolyse noch nicht genügend geklärt, und es besteht die Absicht, gelegentlich neue Untersuchungen darüber auszuführen und hiezu die Röntgenanalyse heranzuziehen.

1. Herstellung der Lösungen.

a) RhCl_3 :

Reinstes RhCl_3 der Firma *Heraeus* in *Hanau* wurde in Wasser gelöst und einige Tropfen konzentrierte HCl zugefügt. Zur Titerstellung wurde eine gemessene Menge im Porzellantiegel in staubfreier Atmosphäre eingedampft, der vorgetrocknete Rückstand im

²⁰ W. D. TREADWELL und M. ZÜRCHER, *Helv. chim. Acta* 10, 1927, S. 281.

²¹ F. MÜLLER, *Z. anal. Chem.* 69, 1926, S. 167.

²² S. C. OGBURN jun., *Journ. Amer. Chem. Soc.* 48, 1926, S. 2943, 2507.

²³ Derselbe, *Journ. chem. Education* 5, 1928, S. 1371.

H₂-Strom geglüht und im CO₂-Strom erkalten gelassen. Das geglühte Metall wurde oftmals mit sehr verdünnter HNO₃, dann mit H₂O heiß gewaschen und nochmals wie oben behandelt; sein Gewicht war *unverändert* geblieben.

b) H₂PtCl₆:

Die Titerstellung erfolgte nach RUPP²⁴ mit Hydrazinchlorhydrat, die nur einen Bruchteil der notwendigen Zeit anderer Reduktionsmethoden erfordert. Das erhaltene Metall wurde mit heißem H₂O chlorfrei gewaschen, im H₂-Strom geglüht, im CO₂-Strom erkalten gelassen und gewogen. Nachher wurde es mit heißer 2 *n* HCl behandelt, chlorfrei mit H₂O gewaschen und wieder geglüht; es ergab sich *Gewichtskonstanz*.

Denselben Wert erhielt man durch Eindampfen einer gemessenen Menge der Platinlösung und durch darauffolgendes Glühen im H₂-Strom.

2. Trennungen.

Rhodium von Platin.

Die schwach saure Lösung (andernfalls neutralisiert man mit Na₂CO₃) von RhCl₃ (0.003—0.1 *g* Metall) und von H₂PtCl₆ (0.003—0.3 *g* Metall) wird auf 300—400 *cm*³ verdünnt und mit 30 *cm*³ einer *m*/2-NaBrO₃-Lösung versetzt. Man erwärmt auf 70° und läßt aus einer Pipette *m*/1-NaBr-Lösung zufließen, erhitzt zum Sieden und erhält darin eine Stunde, wobei das Becherglas bedeckt wird. Es scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab; die Fällung ist beendet, wenn sich nach neuerlichem Zusatz von Bromat-Bromid kein Brom mehr bildet. Nach dem Absitzen des Niederschlages auf dem Wasserbade wird durch ein dichtes Papierfilter filtriert und die am Becherglase haftenden geringen Niederschlagsteile durch Abwischen mit einem Filterstückchen entfernt. Man wäscht sorgfältig mit heißem, ammoniumnitrat-haltigen H₂O. Der bei 110° getrocknete Niederschlag wird in einen Porzellantiegel gebracht und das Filter verascht. Dann wird nach dem Erkalten eine Viertelstunde im H₂-Strom geglüht und das Rhodiummetall im CO₂-Strom erkalten gelassen. Zur Entfernung von adsorbiertem Alkaliion wird der Niederschlag mit heißem, salzsäurehaltigem H₂O in ein Becherglas gespült, ausge-

²⁴ E. RUPP, Arch. Pharmaz. 242, 1904, S. 143.

kocht, wieder filtriert und chlorionfrei mit H_2O gewaschen. Nach Wiederholung des Glühens im H_2 - und Abkühlenlassen im CO_2 -Strom wird gewogen. Der Exsikkator wird dabei vorteilhaft zur Hälfte mit Natronkalk und mit Kalziumchlorid beschiekt. Nach der Wägung ist neuerlich auf Alkalien zu prüfen.

Das im Filtrate befindliche *Platin* wird nach Zerstörung des überschüssigen Bromates durch Kochen mit HCl mit *Hydrazinchlorhydrat* unter den oben angegebenen Bedingungen bestimmt.

	Rh	Pt	Rh	Pt	Rh : Pt	
Angewendet :	0·0336	0·0309	Gefunden :	0·0339	0·0311	≐ 1 : 1
	0·0034	0·0617		0·0036	0·0620	1 : 20
	0·0034	0·3085		0·0033	0·3083	1 : 100
	0·0336	0·0031		0·0335	0·0032	10 : 1
	0·0672	0·0031		0·0673	0·0034	20 : 1

Rhodium von Gold.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE und DEBRAY²⁵ gründen auf der Löslichkeit von Au in Königswasser eine Trennung, wobei sich immer etwas Rhodium oxydiert und daher vor der Wägung reduziert werden muß; nach WILM²⁶ ist die Trennung unbrauchbar, man erhält höchstens Näherungswerte²⁷. Auch wird empfohlen, Au zu amalgamieren oder Rhodium durch KCl zu fällen und im Filtrat dann Au mit $FeSO_4$ auszufällen²⁸. HOFFMANN und KRÜSS²⁹ behaupten, daß man eine Trennung beider Metalle durch Abscheidung des Goldes mit den üblichen Reduktionsmitteln bewirken könne. Sie gehen jedoch über ein Verhältnis von Rh:Au = 10:1 nicht hinaus. SWANGER³⁰ reduziert ebenfalls mit schwefeliger Säure, doch löst er das dabei erhaltene rhodiumhaltige Gold in Königswasser und wiederholt die Scheidung mit Oxalsäure. Auch Hydrazinsulfat hat man zur Trennung verwendet³¹. WUNDER und THÜRINGER³² schlagen Gold in salzsaurer Lösung mit Dimethylglyoxim nieder und fällen Rhodium darauf mit Magnesium, während SCHNEIDER³³ es vorzieht, von den geglühten Sulfiden auszugehen. Aus einer neueren Arbeit von WADA und NAKAZONO³⁴ ist zu ersehen, daß aus 0·3 n salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur durch H_2S nur Gold

²⁵ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, a. a. O.

²⁶ TH. WILM, Ber. D. ch. G. 18, 1885, S. 2536.

²⁷ F. MYLIUS und A. MAZZUCHELLI, a. a. O.

²⁸ W. GIBBS, Am. Journ. Sci. [2] 31, 1861, S. 63.

²⁹ L. HOFFMANN und G. KRÜSS, Liebigs Ann. 238, 1887, S. 66; W. BETTEL, Chem. News 56, 1887, S. 113.

³⁰ W. H. SWANGER, Scien. Papers of the bureau of standards. Sep. 1926.

³¹ P. JANNASCH und O. von MAYER, Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 2130.

³² M. WUNDER und V. THÜRINGER, Z. anal. Chem. 52, 1913, S. 660; J. KOIFMAN, a. a. O.; Anal. Ausschluß des russ. Platin-Instituts, a. a. O.

³³ L. SCHNEIDER, a. a. O.

³⁴ J. WADA und T. NAKAZONO, a. a. O.; J. WADA und S. SAITO, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 8, 1929, S. 749.

ausfalle, dieses aber immer rhodiumhaltig sei. Aus dem Schrifttum ist zu schließen, daß keine der angeführten Methoden voll befriedigt; am besten ist nach eigenen Erfahrungen jene mit Dimethylglyoxim, sie hat jedoch den Nachteil, daß der organische Stoff im Filtrat erst zerstört werden muß.

Auch hier hat sich nach unseren Erfahrungen die Trennung durch *oxydative Hydrolyse* unter Verwendung von Bromid-Bromat gut bewährt, und man kommt bei nur *einmaliger* Ausführung auch unter *extremen* Gewichtsverhältnissen von Rhodium und Gold zu richtigen Analysenzahlen.

Die Titerstellung der Goldlösung geschah nach der guten Methode von VANINO und SEEMANN³⁵ mit H₂O₂ in alkalischer Lösung.

Arbeitsvorschrift.

Sie ist *dieselbe* wie jene für die Trennung des Rhodiums vom Platin; nur ist es hier vorteilhaft, vor dem Absetzen des Rhodiumniederschlages auf dem Wasserbade weitgehend zu *verdünnen* (bis auf 800 cm³), weil sich *verdünnte* Au(III)-Lösungen nach mehrmaliger Dekantation dann auf dem Filter leichter auswaschen lassen.

	Rh	Au		Rh	Au	Rh : Au
Angewendet :	0·0336	0·0460	Gefunden :	0·0338	0·0463	≐ 1 : 1
	0·0168	0·2300		0·0168	0·2301	1 : 13
	0·0034	0·0920		0·0035	0·0918	1 : 30
	0·0336	0·0092		0·0339	0·0092	4 : 1
	0·0672	0·0046		0·0670	0·0043	15 : 1

R h o d i u m v o n K u p f e r .

Die aus dem Schrifttum bekannten Methoden lassen sich im Wesen in vier Gruppen teilen, die beruhen: 1. auf dem verschiedenen Verhalten der gerösteten Sulfide gegen Säuren, 2. auf jenem der Metalle gegen Säuren, 3 auf der Fällung des Kupfers als Kupfer(I)rhodanid, 4. auf anderen Vorschlägen.

Zu 1:

Schon BERZELIUS³⁶ hat diesen Weg betreten; genauere Angaben über diese Methode wurden erst durch ROSE und FINKENER³⁷ gemacht, die mit verdünnter HCl trennen, während MYLIUS und MAZZUCHELLI³⁸ verdünnte

³⁵ L. VANINO und L. SEEMANN, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 1968.

³⁶ BERZELIUS, a. a. O.

³⁷ H. ROSE und R. FINKENER, Handbuch der anal. Chem. 2, 1871, S. 211.

³⁸ F. MYLIUS und A. MAZZUCHELLI, a. a. O.

HNO₃ vorziehen. SCHNEIDER³⁹ findet, daß die Trennung durch Behandlung der gerösteten Sulfide am ehesten zum Ziele führe, was schon SAINTE-CLAIRE DEVILLE und DEBRAY⁴⁰ aussprachen und auch von anderer Seite bestätigt wurde⁴¹.

Zu 2:

BUNSEN⁴² trennt die Metalle durch wiederholtes Digerieren mit HCl, eine Methode, die hauptsächlich präparative Bedeutung hat. WUNDER und THÜRINGER⁴³ scheiden beide Metalle durch naszierenden Wasserstoff ab und trennen nach dem Glühen mit HNO₃ (1 : 1). Dabei bleibt etwas Kupfer ungelöst, andererseits löst sich immer etwas Rhodium auf. Auch andere Verfasser versuchen auf diesem Wege zu trennen⁴⁴.

Zu 3:

SWANGER und WICHERS⁴⁵ fällen das Kupfer bei Gegenwart von SO₂ durch Rhodanion aus; nach eigenen Erfahrungen besteht die Gefahr, daß Rhodium durch Sulfition mitfällt.

Zu 4:

CLAUS⁴⁶ fällt Rhodiumsalmiak aus und zieht das vorhandene CuCl₂ mit Alkohol aus, SAINTE-CLAIRE DEVILLE und STAS⁴⁷ scheiden Rhodium mit Ameisensäure ab; das zurückgehaltene Kupfer wird durch HCl entfernt, wobei immer etwas Rhodium in Lösung geht. WILM⁴⁸ fällt Kupfer mit Oxalsäure, was keine quantitative Abscheidung gibt; LEIDIÉ⁴⁹ fällt es mit NaNO₂ und Na₂CO₃, eine Methode, die auch von anderer Seite angewendet wird⁵⁰.

Die Trennung mit Bromid-Bromat gelang hier ebensowenig wie beim Iridium (siehe die vorhergehende Mitteilung), denn es fiel *immer* Kupfer mit aus.

Deshalb versuchten wir, an die bereits vielfach bearbeitete Sulfidtrennung anzuknüpfen und glauben, durch unsere Abänderung eine *Verbesserung* erzielt zu haben.

Wir führten nämlich das durch Glühen des Sulfids gebildete

³⁹ L. SCHNEIDER, a. a. O.

⁴⁰ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, a. a. O.

⁴¹ A. MICHAELIS, Ausführl. Lehrbuch der anorg. Chem. [4] 5, 1889, S. 1402; W. GRAULICH, Österr. Chem. Zeitung 33, 1930, S. 2.

⁴² R. BUNSEN, Liebigs Ann. 146, 1868, S. 265.

⁴³ M. WUNDER und V. THÜRINGER, Z. anal. Chem. 52, 1913, S. 740.

⁴⁴ L. DUPARC und C. H. HOLTZ, a. a. O.; J. KOIFMAN, a. a. O.; L. WÖHLER und L. METZ, a. a. O.

⁴⁵ W. H. SWANGER und E. WICHERS, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 1924, S. 1814.

⁴⁶ C. CLAUS, a. a. O.

⁴⁷ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und J. S. STAS, a. a. O.

⁴⁸ TH. WILM, Ber. D. ch. G. 14, 1881, S. 629.

⁴⁹ E. LEIDIÉ, a. a. O.

⁵⁰ Anal. Ausschuß des russ. Platin-Instituts, a. a. O.

CuO durch *Reduktion mit Wasserstoff* in *Kupfer* über und überzeugten uns, daß dabei auch das aus dem Rh_2S_3 gewonnene Rh_2O_3 in Metall übergeht, ohne daß eine auch nur spurenweise Legierung der beiden Metalle eintritt. Nun ist es möglich, durch Anwendung von Salpetersäure hoher Konzentration lediglich das Kupfer herauszulösen und so eine vollständige Trennung der beiden Metalle zu erreichen, während bei den durch direkte Reduktion erhaltenen Metallen leicht etwas Rhodium mitgelöst wird. Durch diese Abänderung wird auch die Schwierigkeit, die in der unvollständigen Lösung von CuO in Säuren liegt, umgangen und man kommt zu folgender

Arbeitsvorschrift.

Die 0.006—0.1 g Rhodium und 0.006—0.1 g Kupfer enthaltende Lösung, deren Volumen 200—400 cm^3 beträgt, wird mit so viel H_2HO_4 versetzt, daß sie $n/10$ sauer ist und so viel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugefügt⁵¹, daß auf 100 cm^3 Flüssigkeit 15 cm^3 einer $n/10$ -Mg-Lösung kommen. Man leitet zuerst in der Siedehitze, dann bei 90° H_2S ein; wenn sich der Niederschlag zu ballen beginnt, entfernt man den Brenner und läßt im H_2S -Strom erkalten. Es wird filtriert und mit heißem, mit H_2S gesättigten H_2O sulfatfrei gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wird samt dem Filter im Porzellantiegel geglüht und dann in einem Becherglas mit 100—200 cm^3 HNO_3 (1 : 1) etwa eine Stunde bei Wasserbadtemperatur behandelt, dekantiert, filtriert (Filtrat I) und der Vorgang wiederholt. Nach Filtration werden die getrockneten Oxyde geglüht und im H_2 -Strom reduziert. Nach dem Erkaltenlassen im CO_2 -Strom wird das Kupfer durch zweimalige ungefähr zweistündige Behandlung mit konzentrierter HNO_3 auf dem Wasserbade herausgelöst, dann vom zurückgebliebenen Rhodium filtriert (Filtrat II), dieses heiß gewaschen und der Niederschlag getrocknet. Nach dem Glühen zur Veraschung des Filters wird im H_2 -Strom erhitzt, im CO_2 -Strom erkalten gelassen, mit salzsäurehaltigem H_2O wieder gewaschen, geglüht und dann gewogen.

In den vereinigten Filtraten wird das *Kupfer* nach Zusatz von H_2SO_4 und nach dem Erhitzen auf dem Sandbad bis zum Entstehen von SO_3 -Dämpfen *elektrolytisch* in der bekannten Weise bestimmt.

⁵¹ W. N. IWANOW, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 48, 1916, S. 527; L. MOSER und H. GRABER, Bisher unveröffentlichte Versuche.

	Rh	Cu		Rh	Cu	Rh : Cu
Angewendet:	0·0336	0·0502	Gefunden:	0·0333	0·0499	≐ 1 : 1
	0·0168	0·0502		0·0168	0·0498	1 : 3
	0·0168	0·1003		0·0171	0·1006	1 : 6
	0·0067	0·1003		0·0065	0·1007	1 : 15
	0·0672	0·0050		0·0669	0·0054	13 : 1

Wir sind uns bewußt, daß diese Methode auch umständlich ist, aber es ist so sicher möglich, zu einwandfreien Ergebnissen zu gelangen.

R h o d i u m v o n E i s e n .

Die Abscheidung des Eisens durch Ammoniak⁵² ist zur Trennung ungeeignet⁵³; besser ist es, dazu alkalische Nitritlösung heranzuziehen⁵⁴. GIBBS⁵⁵ hat versucht, Rhodium durch Kaliumchlorid zu fällen, und auch Elemente mit höherem Abscheidungspotential⁵⁶ sowie Ameisensäure⁵⁷ und Natriumformiat⁵⁸ wurden angegeben. WÖHLER und METZ⁵⁹ trennen die Metalle durch Salpetersäure oder Königswasser. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und DEBRAY⁶⁰ behandeln die gerösteten Sulfide mit Salpetersäure, was später auch von anderer Seite⁶¹ empfohlen wird. Die Trennung durch Abscheidung des Rhodiums mittels Schwefelwasserstoffes war anfangs mangelhaft⁶², wurde dann ganz abgelehnt⁶³, später neuerlich herangezogen⁶⁴, ohne bei geringen Mengen vollständig befriedigen zu können.

Auf Grund unserer über die Fällung der Platinmetalle mit H₂S gemachten Erfahrungen⁶⁵, die zeigten, daß man Rhodium selbst in extremer Verdünnung durch H₂S leicht quantitativ fällen könne, wenn gleichzeitig MgCl₂ anwesend ist, und da der eine

⁵² BERZELIUS, a. a. O.

⁵³ L. SCHNEIDER, a. a. O.

⁵⁴ W. GIBBS, Am. Journ. Sci. [2] 34, 1862, S. 341; E. LEIDIÉ, a. a. O.; Anal. Ausschuß des russ. Platin-Instituts, a. a. O.

⁵⁵ W. GIBBS, Am. Journ. Sci. [2] 31, 1861, S. 63.

⁵⁶ M. WUNDER und V. THÜRINGER, Z. anal. Chem. 52, 1913, S. 740; L. DUPARC und C. H. HOLTZ, a. a. O.; J. KOFFMAN, a. a. O.; Anal. Ausschuß des russ. Platin-Instituts, a. a. O.

⁵⁷ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und J. S. STAS, a. a. O.

⁵⁸ C. CLAUS, a. a. O.

⁵⁹ L. WÖHLER und L. METZ, a. a. O.

⁶⁰ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, a. a. O.

⁶¹ L. SCHNEIDER, a. a. O.; Jahrbuch der k. k. Montanistischen Hochschulen 4, 1913; W. GRAULICH, a. a. O.

⁶² H. ROSE und R. FINKENER, a. a. O.

⁶³ TH. WILM, Ber. D. ch. G. 18, 1885, S. 2536.

⁶⁴ F. MYLIUS und A. MAZZUCHELLI, a. a. O.; W. H. SWANGER, a. a. O.; E. WICHERS in W. F. HILLEBRAND und G. E. F. LUNDELL, Applied Inorganic Analysis, 1929, S. 275.

⁶⁵ L. MOSER und H. GRABER, Bisher unveröffentlichte Versuche; dazu auch J. WADA und S. SAITO, a. a. O.

von uns auf Grund einer ähnlichen Trennung des Indiums von Eisen wußte⁶⁶, daß letzteres selbst in nur 0.03 *n* salzsaurer Lösung durch H₂S nicht gefällt und auch nicht mitgerissen werde, war der Weg vorgezeichnet, der offenbar auch hier zu einem Erfolg führen konnte. Da man im Falle des Rhodiums die Azidität der Flüssigkeit nach unseren Beobachtungen bis *n*/7 ansteigen lassen kann, so mußte die Trennung auf diesem Wege gelingen, was tatsächlich der Fall war.

Arbeitsvorschrift.

Die Lösung der Chloride (0.005—0.1 *g* Rh und 0.005 bis 0.3 *g* Fe enthaltend) wird auf 200—400 cm³ verdünnt und mit so viel HCl versetzt, daß sie *n*/7—*n*/10 stark ist. Zu 100 cm³ der Flüssigkeit setzt man 15 cm³ einer *m*/10-MgCl₂-Lösung zu, erhitzt zum Sieden und leitet H₂S einige Zeit bei dieser Temperatur, dann bei 90° ein. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird im H₂S-Ström erkaltet gelassen, der Niederschlag mit ammoniumchloridhaltigem H₂O gewaschen und das *Rhodium* wie üblich bestimmt.

Das Filtrat wird zur Vertreibung des H₂S gekocht und das *Eisen* nach Oxydation des Fe(II)ions mit Ammoniak gefällt. Wegen der Gegenwart des Magnesiums wird die Fällung *wiederholt*.

	Rh	Fe		Rh	Fe	Rh : Fe
Angewendet :	0.0336	0.0320	Gefunden :	0.0334	0.0319	≐ 1 : 1
	0.0067	0.0639		0.0067	0.0636	1 : 10
	0.0067	0.1278		0.0070	0.1280	1 : 20
	0.0067	0.2556		0.0065	0.2559	1 : 40
	0.0672	0.0064		0.0672	0.0062	10 : 1

Rhodium von Blei.

Die meisten Angaben über diese Trennung beziehen sich auf die Fällung des Bleis mit H₂SO₄⁶⁷, wobei ein Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden ist. Die Fällung des Bleis mit Oxalsäure nach WILM⁶⁸ ist nicht quantitativ, daher auch die Trennung unbrauchbar. Man hat auch die Löslichkeit des metallischen Bleis in HNO₃ herangezogen, um es vom Rhodium zu trennen, aber auch diese Methode ist ungenau, weil sich zufolge einer induzierten Reaktion etwas Rhodium löst⁶⁹. LEDIÉ⁷⁰ fällt das Blei mit alkalischer Nitritlösung.

⁶⁶ L. MOSER und F. SIEGMANN, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 14, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 612.

⁶⁷ H. ROSE und R. FINKENER, Handbuch der anal. Chem. 2, 1871, S. 179; H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und J. S. STAS, a. a. O.; L. DUPARC und C. H. HOLTZ, a. a. O.

⁶⁸ TH. WILM, Ber. D. ch. G. 14, 1881, S. 629.

⁶⁹ F. MYLIUS und F. FOERSTER, a. a. O.; L. WÜHLER und L. METZ, a. a. O.

⁷⁰ E. LEIDIÉ, a. a. O.

Da die Trennung mit Bromid-Bromat aus dem gleichen Grunde wie bei Kupfer nicht zum Ziele führt, versuchten wir zuerst, eine Fällung des Bleis als PbSO_3 nach den Angaben von PELLET⁷¹, JAMIESON⁷² und RICHARDS⁷³ vorzunehmen, da uns dieser Niederschlag wegen seiner kristallinischen Beschaffenheit hiezu geeignet schien. Für die Trennung von Rhodium erwies sich jedoch diese Fällung als *nicht* geeignet. Deshalb gingen wir auch auf die Fällung mit H_2SO_4 über, trachteten jedoch, den umständlichen Weg der Behandlung mit Ammoniumkarbonat, der von früheren Verfassern eingeschlagen wurde, zu vermeiden. Wir teilen unsere Arbeitsweise deshalb mit, weil wir glauben, daß mit ihr brauchbare Ergebnisse erhalten werden.

Arbeitsvorschrift.

Die ein ungefähres Volumen von 200 cm^3 fassende Lösung ($0.005\text{—}0.1 \text{ g}$ Rh und $0.005\text{—}0.2 \text{ g}$ Pb enthaltend) wird in einer Porzellanschale mit dunkler Glasur⁷⁴ mit H_2SO_4 versetzt und in einer *staubfreien* Atmosphäre auf dem Sandbade bis zur Entwicklung von SO_3 -Dämpfen erhitzt. Dabei darf sich keine rotbraune Abscheidung von Rhodium(III)sulfat zeigen. Der mit einem Uhrglas bedeckte Schaleninhalt wird nach dem Erkalten unter Rühren verdünnt, nach mehreren Stunden durch einen Goochtiiegel dekantiert, mit $2 n$ H_2SO_4 versetzt und wieder mehrere Stunden stehen gelassen. Dann wird durch den Goochtiiegel dekantiert und filtriert, wobei $2 n$ H_2SO_4 als Waschmittel Verwendung findet. Hierauf wird das Filtrat entfernt und mit 96%igem Alkohol weiter behandelt. Nach dem Erhitzen des Unterlagstieglens auf schwache Rotglut wird das PbSO_4 gewogen.

Nach Eindampfen der vereinigten Filtrate bis fast zur Trockne wird das *Rhodium* unter den früher angegebenen Bedingungen als Sulfid gefällt und als Metall gewogen.

	Rh	Pb		Rh	Pb	Rh : Pb
Angewendet :	0.0336	0.0511	Gefunden :	0.0335	0.0513	$\doteq 1 : 1$
	0.0367	0.0511		0.0068	0.0511	1 : 8
	0.0067	0.2042		0.0065	0.2045	1 : 30
	0.0672	0.0051		0.0675	0.0055	13 : 1

⁷¹ H. PELLET, Ann. chim. analyt. appl. 18, 1913, S. 475.

⁷² G. S. JAMIESON, Am. Journ. Sci. [4] 40, 1915, S. 157.

⁷³ C. E. RICHARDS, Analyst 50, 1925, S. 398.

⁷⁴ Die Schale soll vorher mit Chromschwefelsäure ausgekocht werden.