Studien über das Rhodium.
Das Atomgewicht des Rhodiums.

Von Alfred Hüttlinger.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Einleitung.

Die Platinmetalle, zu denen bekanntlich das Rhodium gezählt wird, sind seit der Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. 1750 wurde das Platin zum ersten Male von Watson beschrieben, nachdem die erste Nachricht über dieses Metall durch den spanischen Mathematiker Antonio de Ulloa nach Europa gebracht worden war. Seiner silberähnlichen Farbe wegen wurde dem im goldhaltigen Sande südamerikanischer Flüsse aufgefundenem Erze der Name Platina gegeben, das Deminutivum des spanischen Wortes plata, zu deutsch: Silber. Bald wurde eine genauere Untersuchung des Platinerzes durch den Direktor der Stockholmer Münze, Scheffer, veröffentlicht, und im Anfange des 19. Jahrhundert, 1803, entdeckte Wollaston neben Platin in dessen Erz noch zwei neue Elemente, das Rhodium und das Palladium. In rascher Aufeinanderfolge fand Tennant im Jahre 1804 das Iridium und Osmium, während Claus im Jahre 1845 das Ruthenium in den Platinerzen entdeckte. In der Folgezeit fanden bedeutende Forscher, wie Berzelius, Davy, Vauquelin, Döbereiner durch Untersuchung der neuaufgefundenen Elemente Gelegenheit, hervorragende Arbeiten auf diesem Gebiete zu liefern.

Das Vorkommen der Platinerze blieb nicht allein auf den goldhaltigen Sand amerikanischer Flüsse beschränkt; vielmehr wurden bald bedeutende Lager von Platinerz in verschiedenen Distrikten des Uralgebirges entdeckt, die heute noch die größte Ausbeute liefern. Von weiteren Fundorten sind hauptsächlich zu nennen: Brasilien, Kalifornien, Borneo und die Insel Sumatra. An diesen Stellen findet sich das Platin zwar stets gediegen,

aber nie im reinen Zustande sondern stets legiert mit wechselnden Mengen von Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium.

Hauptsächlich dem letzteren Umstande ist es zuzuschreiben, daß die Darstellung von chemisch reinem Platin solch' große Anforderungen an die Technik stellte und es langjähriger Erfahrung bedurfte, bis Verfahren ausgearbeitet wurden, die befriedigende Resultate der Reindarstellung des Platins wie seiner Begleiter ergaben. Es würde zu weit führen, die Gewinnung und Trennung sämtlicher Platinmetalle an dieser Stelle zu schildern; ich will mich aus diesem Grunde darauf beschränken, die Gewinnung und Trennung des Rhodiums, dem diese Arbeit gewidmet ist, aus den Platinerzen zu beschreiben.

Wie oben erwähnt, wurde das Rhodium von Wollaston im Jahre 1803 entdeckt und verdankt seinen Namen der rosenroten Farbe mancher seiner Salzlösungen. In den Platinerzen findet sich das Rhodium bis zu ca. 4,6%, während der Prozentgehalt an Rhodium im Osmiumiridium noch steigt, ja im Rhodiumgold von Mexiko eine Höhe von 34 bis 43 Prozent erreicht.

Das eigentliche Material zur Herstellung von Rhodium bilden vor allen Dingen neben Osmiumiridium die durch Fällen der Mutterlauge von der Platingewinnung mit Eisen oder Zink erhaltenen Rückstände:[1])

1. Die Rückstände werden mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, in einem eisernen Kessel mit 0,5 kg Kalilauge und 5 kg Wasser auf 1 kg Rückstand gekocht, mit einem Teil Chlornatrium nach dem Trocknen vermischt und im Porzellanrohr bei schwacher Rotglut mit Chlor behandelt. Man löst hierauf in Wasser, dampft zur Entfernung des größeren Teils Chlornatrium ein, erhitzt zur Überführung des vorhandenen Iridium in Chlorid mit Salpetersäure und behandelt mit konz. Lösung von Ammoniumchlorid, hiedurch wird Ammoniumiridiumchlorid gefällt, während Ammoniumhexachlororhodiat mit rosenroter Farbe in Lösung bleibt. Durch wiederholte fraktionierte Fällung läßt sich schließlich alles Rhodiumsalz abscheiden[2]).

---

[1]) Dammer, Anorg. Chem. **3**, 861.

[2]) Claus. Gmelin-Krauts Hdb., 6. Aufl., **3**, 1257/1258.

2. Man schmilzt die erwähnten Rückstände mit einem Teil Blei und einem Teil Bleioxyd bei Rotglut; der Regulus enthält alle Metalle, die schwerer als Blei oxydierbar sind, während die Verunreinigungen der Rückstände sich in der Bleischlacke finden. Behandelt man weiter mit verdünnter Salpetersäure, so gehen Blei und die anderen Beimengungen in Lösung, die zurückbleibende, pulverige, metallische Masse wird, wie in 1. beschrieben, mit Chlornatrium gemengt und im Chlorstrom aufgeschlossen. Man behandelt nach dem Erkalten mit Wasser, wodurch alles Rhodium als Natriumhexachlororhodiat in Lösung geht, erwärmt mit Salpetersäure und entfernt durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumchloridlösung alles Iridium; die jetzt erhaltene Lösung verdampft man zur Entfernung von Ammoniumchlorid zur Trockene, mengt den Rückstand mit 3 bis 4 Teilen Schwefel und erhitzt im Porzellantiegel, der von Kohlenpulver umgeben in einem Schmelztiegel steht, zur starken Rotglut. Der Tiegelinhalt wird nach dem Erkalten mit Königswasser, dann mit konz. Schwefelsäure ausgekocht und so im Rückstande noch unreines, fein verteiltes Rhodium erhalten. Unter Umrühren schmilzt man letzteres mit 3 bis 4 Teilen Zink zusammen und löst die erkaltete Masse in Königswasser; beim Eindampfen dieser Lösung kristallisiert gelbes Chloropentamminrhodichlorid aus, welches durch Umkristallisieren zu reinigen ist[1]).

3. Bei der Darstellung von Palladium erhält man einen in Salpetersäure unlöslichen Rückstand von Iridium, Ruthenium und Rhodium. Etwa 0,4 kg dieses mit Ammoniumchlorid schwach geglühten Rückstandes schmilzt man mit ca. 3 kg Zink unter Zusatz von Ammoniumchlorid und erhält die Temperatur 2 bis 3 Stunden wenig über dem Siedepunkt der Lösung. Den untersten Teil des Tiegelinhaltes, meist ein gut kristallisierter Regulus, schmilzt man nochmals mit 0,5 kg Zink unter Zusatz von Ammoniumchlorid, granuliert in Wasser und behandelt mit rauchender Salzsäure. Die hiebei als schwarzes Pulver zurückbleibenden Platinmetalle werden, mit Bariumchlorid gemischt, längere Zeit im Chlorstrom auf schwache Glühhitze erhitzt und in Wasser gelöst. Durch Schwefelsäure entfernt man das

[1]) Claus. N. Petersb. akad. Bull. **2**. 158; **4**. 453; J. **1855**. 444; Beitrag zur Chemie der Platinmetalle **1854**; J. pr. **85**. 229; Gibbs. J. pr. **84**. 65; **94**. 10.

Bariumchlorid und leitet in die auf 100° erwärmte Lösung mehrere Tage Wasserstoff. Aus dem erhaltenen Metallgemenge entfernt man durch Königswasser, Reduzieren mit Wasserstoff und nochmaliges Aufschließen im Chlorstrome bei Gegenwart von Bariumchlorid alles Platin und Palladium und trennt das Rhodium vom Iridium durch Eindampfen mit Salzsäure und Behandeln in der Kälte mit viel überschüssigem $NaHSO_3$; man erhält das Rhodium als amorphes, zitronengelbes Natriumdoppelsalz[1]).

Zur Reinigung des so erhaltenen Rhodiums geht Jörgensen[2]) folgendermaßen vor: Er schließt dasselbe durch Schmelzen mit Zink auf und versetzte die auf oben beschriebene Weise erhaltene, nach geschehener Oxydation des Iridiumchlorürs mit Salpetersäure und Ammoniumchlorid von Iridium befreite Lösung mit Ammoniak im Überschuß. Gelbes Chloropentamminrhodichlorid kristallisiert aus. Man verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene und behandelt solange mit warmer verdünnter Salzsäure, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt wird. Es löst sich nur wenig des Rhodiumsalzes hiebei auf; das in siedendem Wasser gelöste Salz filtriert man heiß in verdünnte Salzsäure ein. Sofort beginnt die Abscheidung kleiner, gelber Kristalle des Chlorochlorids, welches man durch nochmaliges Umkristallisieren aus heißem, verdünntem Ammoniak chemisch rein erhält. Durch Glühen dieses Salzes im Kohlentiegel und darauffolgendes Schmelzen im Kalktiegel mittelst des Knallgasgebläses, wobei die letzten Spuren von Osmium und Silicium entfernt werden, erhält man das geschmolzene, reine Metall.

Das uns zu vorliegender Untersuchung zur Verfügung stehende Rhodium zeichnete sich durch hervorragende Reinheit aus, und ich möchte nicht versäumen, der Firma W. C. Heraeus in Hanau, die uns 100 g des reinen Präparates zur Verfügung stellte, an dieser Stelle den besten Dank auszusprechen. Leider ist es nicht möglich, die Reindarstellung des Materials zu schildern, da uns obengenannte Firma schon in einem früheren Schreiben bedeutet hat, daß sie bedauere, keine Ausführungen

---

[1]) Bunsen. A. **146**, 265; J. **1868**, 280.

[2]) Jörgensen. J. pr. Chem. [2] **27**, 433, 489.

über die Herstellung des reinen Präparates geben zu können, da sie die Reindarstellung der Platinmetalle mehr oder minder als ihr Fabrikgeheimnis betrachte.

I. Oxyde des Rhodiums.

Theoretischer Teil.

Nach Wilm[1]) erhält man durch Glühen von fein gepulvertem Rhodium im Luftstrome das Rhodiumoxydul RhO, während Claus die Behauptung aufstellte, daß nur rutheniumhaltiges Rhodium die Eigenschaft, sich an der Luft in höherer Temperatur zu oxydieren, in hohem Grade besitze. Wir fanden durch unsere Versuche, die im nachfolgenden experimentellen Teil Erwähnung finden, die Aufstellnngen von Wilm insofern bestätigt, als chemisch reines Rhodium in hervorragendem Maße die Eigenschaft besaß, sich an der Luft bei erhöhter Temperatur zu oxydieren. Wilm stellte mit reinem Rhodium zwei übereinstimmende Versuche an, die eine Gewichtszunahme von 12,96 % Sauerstoff ergaben, während der Formel des Rhodiumoxydul 13,29 % Sauerstoff entspricht. Bei unseren Versuchen konnten wir dagegen eine so gut definierte Verbindung als Wilm nicht erhalten, da eine Gewichtszunahme von 10,32 % Sauerstoff beim 1. Versuche, von 16,94 % bei Zuhilfenahme einer stärkeren Wärmequelle erzielt wurde. Wir setzten alsdann die Versuche fort, indem wir die Bedingungen derart änderten, daß chemisch reines Rhodium nicht mehr in der Luft, sondern im Sauerstoffstrome erhitzt wurde und erreichten hierbei eine Gewichtszunahme von 21,66 % Sauerstoff. Die Resultate dieser Versuche können also dahin zusammengefaßt werden, daß, wie schon A. Gutbier und F. Ransohoff[2]) bei ihren Studien über die Verbindungen des Ruthenium mit Sauerstoff gefunden haben, auch beim Erhitzen von pulverförmigem, chemisch reinem Rhodium an der Luft keine wohldefinierte Sauerstoffverbindung erhalten wird. Vielmehr ist es sehr wahrscheinlich, daß das Glühprodukt ein inniges Gemenge von Rhodiumdioxyd und Rhodium ist, was auch Gutbier und Ransohoff im gleichen Falle beim Ruthenium angenommen haben.

---

[1]) Wilm. Ber. **1882**. 2225.

[2]) A. Gutbier und F. Ransohoff. Z. Anorg. Chemie Bd. **45**. 243. (**1905**).

Die im experimentellen Teil folgenden Kurven geben ein anschauliches Bild von der Oxydation des Rhodiums an der Luft bezw. im Sauerstoffstrome. Das gebildete Produkt ist schwarz, wird nicht sogleich durch Wasserstoff reduziert, wohl aber beim gelinden Erwärmen.

Das wasserhaltige Hydrat des Rhodiumsesquioxydes $Rh(OH)_3 + H_2O$ wurde durch Fällung von Rhodiumsalzlösungen mittels Kalilauge als zitronengelbes Pulver von wechselnder Zusammensetzung, je nach der Konzentration der Kalilauge, erhalten. Es bildete das Ausgangsprodukt zur Darstellung der später erwähnten, in Wasser löslichen Halogenverbindungen des Rhodiums. Frisch gefällt ist es in konzentrierter Kalilauge mit orangegelber Farbe löslich, wird aber aus dieser Lösung beim Verdünnen wieder abgeschieden. Nach Descotils[1]) befindet es sich in der Lösung als „Rhodiumoxydkali".

Das nach Claus[2]) durch anhaltendes Einteilen von Chlor in eine Lösung des Rhodiumsesquihydrats in konzentrierter Kalilauge dargestellte Rhodiumdioxydhydrat konnten wir auf gleiche Weise erhalten und demselben auch auf Grund mehrfacher Bestimmungen des Rhodiums, wie des aktiven Sauerstoffs, die von Claus aufgestellte Formel $Rh_2O_3 \cdot RhO_3 + 6\,H_2O$ zu erkennen. Den ebenfalls nach Claus, durch weiteres Einleiten von Chlor in obige Lösung hervorgerufenen flockigen, blauen Niederschlag, der rhodiumsaures Kalium enthalten soll, konnten wir nicht isolieren, obwohl wir mehrere Male eine prachtvoll tiefblau gefärbte Lösung über dem grünen Rhodiumdioxydhydrat erhalten hatten. Diese tiefblaue Färbung der Lösung hatte sich erst nach längerem Stehen gebildet, verschwand aber nach mehreren Tagen wieder, um einer vollständig farblosen Flüssigkeitsschicht Platz zu machen.

Zum Schlusse unserer Studien über die Oxyde des Rhodiums stellten wir noch verschiedene Versuche über die Einwirkung des Hydrazins auf Rhodiumsalzlösungen an. Dieselben hatten das Ergebnis, daß in Rhodiumsalzlösungen durch Hydrazin wohl ein flockiger, schwarzer Niederschlag entsteht, der zum größten Teile aus Rhodium besteht, allein zur quantitativen Abscheidung

---

[1]) Gmelin-Kraut, Bd. 3, S. 1261.

[2]) Claus. N. Petersb. akad. Bull. 2, 177.

läßt sich obiger Niederschlag erst dann verwerten, wenn er nochmals im Rosetiegel im Wasserstoffstrom reduziert wird. Mit einem Worte, Hydrazin vermag Rhodiumsalzlösungen nicht vollständig zu metallischem Rhodium zu reduzieren.

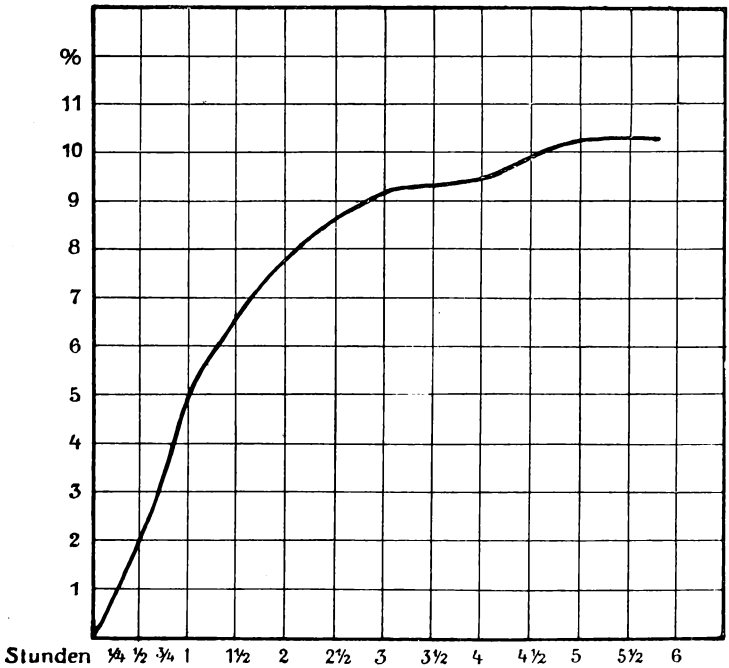
Experimenteller Teil.

Um das nach Wilm durch Erhitzen von chemisch reinem Rhodium an der Luft dargestellte Rhodiumoxydul, RhO, zu erhalten, verfuhren wir, wie folgt:

In einem Porzellantiegel, der zum Schutze vor den reduzierenden Flammengasen in einen größeren gestellt wurde, wurde ca. 0,5 g chemisch reines Rhodium abgewogen und über freier Flamme an der Luft erhitzt. Nach je $^1/_2$ stündigem Erhitzen wurde der Tiegel in den Exsikkator gebracht und nach einer weiteren $^1/_2$ Stunde gewogen. Dies wurde solange wiederholt, bis der Tiegel konstantes Gewicht zeigte und bei noch so starkem Erhitzen keine Gewichtszunahme mehr erfuhr. Das Resultat, das durch den auf solche Weise geleiteten Versuch erzielt wurde, mag außer durch die unten folgenden Zahlen, durch das beiliegende Bild der Kurve I veranschaulicht werden.

Es mag hier allgemein bemerkt sein, daß bei sämtlichen der Arbeit beiliegenden Kurven die Angaben der Zeit auf der Abscisse eingetragen wurden, während die Zahlen der prozentualen Gewichtszunahme an Sauerstoff auf der Ordinate ihren Platz fanden.

Kurve I zeigt uns somit ein langsames, stetiges Ansteigen des Sauerstoffgehaltes des Rhodiums beim Erhitzen mit ein- und derselben Flamme eines Teklubrenner, was auch aus den erhaltenen Zahlen folgt:



Kurve I.

Versuch I. Angewandtes Rhodium: 0,5488 g.

Zeit	Gewichtszunahme g	Prozentgehalt an Sauerstoff
½ h	0,0108	1,968
„	0,0292	5,32
„	0,0356	6,487
„	0,0434	7,908
„	0,0470	8,565
„	0,0506	9,22
„	0,0510	9,29
„	0,0519	9,457
„	0,0539	9,82
„	0,0560	10,22
„	0,0566	10,32
„	0,0566	10,32

Eine Probe des so erhaltenen Produktes wurde analysiert und der obiger Tabelle entsprechende Prozentgehalt an Rhodium gefunden.

0,1124 g Subst. 0,1018 g Rh.

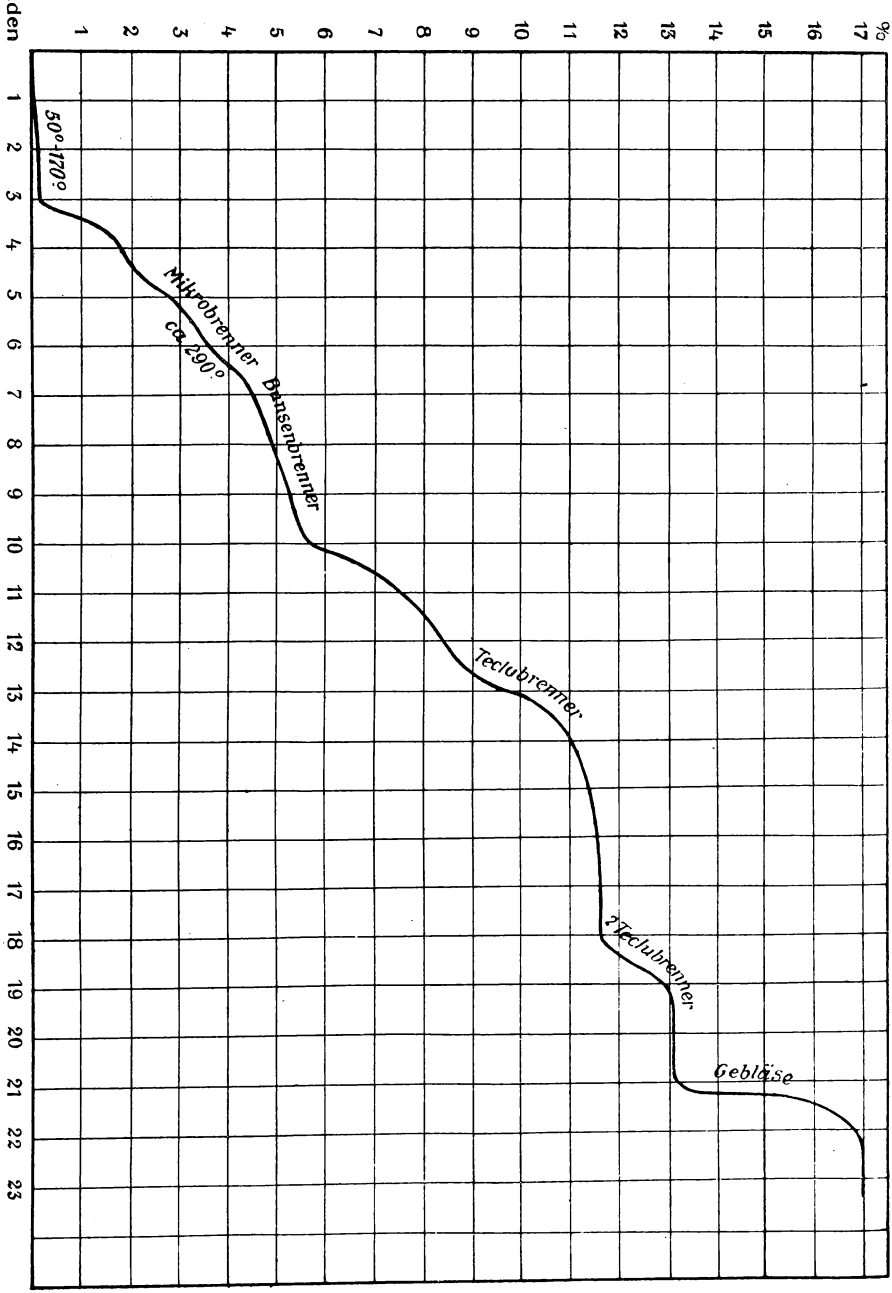
Ber. Rh = 89,68 %. Gef.: Rh = 90,57 %.

Bei Versuch II wurden nun die Bedingungen insofern geändert, als der die abgewogene Menge Rhodium enthaltende Porzellantiegel zunächst im Trockenschranke von 50° C. ab viertelstundenweise um je 10° höher erhitzt wurde, wobei nach $^1/_4$ stündigem Erkaltenlassen im Exsikkator jedesmal eine Wägung vorgenommen wurde. Hierbei zeigte sich, daß, abgesehen von einer ganz minimalen Gewichtszunahme bei 100° C., das Gewicht bis 170° C. konstant blieb. Höher konnte die Temperatur im Trockenschranke nicht mehr gebracht werden; daher wurde der Tiegel, nachdem er zum Schutze vor den reduzierenden Flammengasen in einen größeren gestellt worden war, nunmehr über der freien Flamme eines Mikrobrenner in viertelstündigen Zwischenräumen mit jedesmaliger Wägung nach dem Erkalten bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Dem Mikrobrenner folgte ein gewöhnlicher Bunsenbrenner, der bereits eine Temperatur von über 360° C. erreichte, während beim Mikrobrenner noch eine Temperatur von ca. 290° C. im Innern des Tiegel nachgewiesen werden konnte. Der Bunsenbrenner wurde alsdann durch einen Teklubrenner, ja später durch zwei solcher Brenner abgelöst, um zum Schlusse, als auch hier konstantes Gewicht erreicht war, durch das Gebläse ersetzt zu werden. Die Zeit, während welcher das Rhodium vor jedesmaliger Wägung an der Luft geglüht wurde, war inzwischen von einer Viertelstunde auf eine halbe Stunde beim Bunsenbrenner, auf eine ganze Stunde beim Teklubrenner erhöht worden, während beim Erhitzen vor dem Gebläse je 10 Minuten für genügend befunden worden waren. Die Zeit des Erkaltenlassens im Exsikkator wurde dagegen mit einer halben Stunde stets beibehalten.

Kurve IIa veranschaulicht uns denn auch sehr deutlich die Oxydation des Rhodiums an der Luft und zeigt insbesondere sehr schön durch jedesmaliges, stärkeres Anwachsen den Beginn des Erhitzens mit einer neuen, stärkeren Wärmequelle.

Figur IIb zeigt nur die abgekürzte Kurve IIa, um den zuletzt besprochenen Umstand noch deutlicher hervortreten zu lassen.

Die zahlenmäßigen Belege für den Versuch II sind die folgenden:


%
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
Stunden
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23
50°-170°
Milrobrenner
ca. 290°
Bunsenbrenner
Teclubrenner
?Teclubrenner
Gebläse

Kurve IIa.

Angewandtes Rhodium: 0,6518 g.

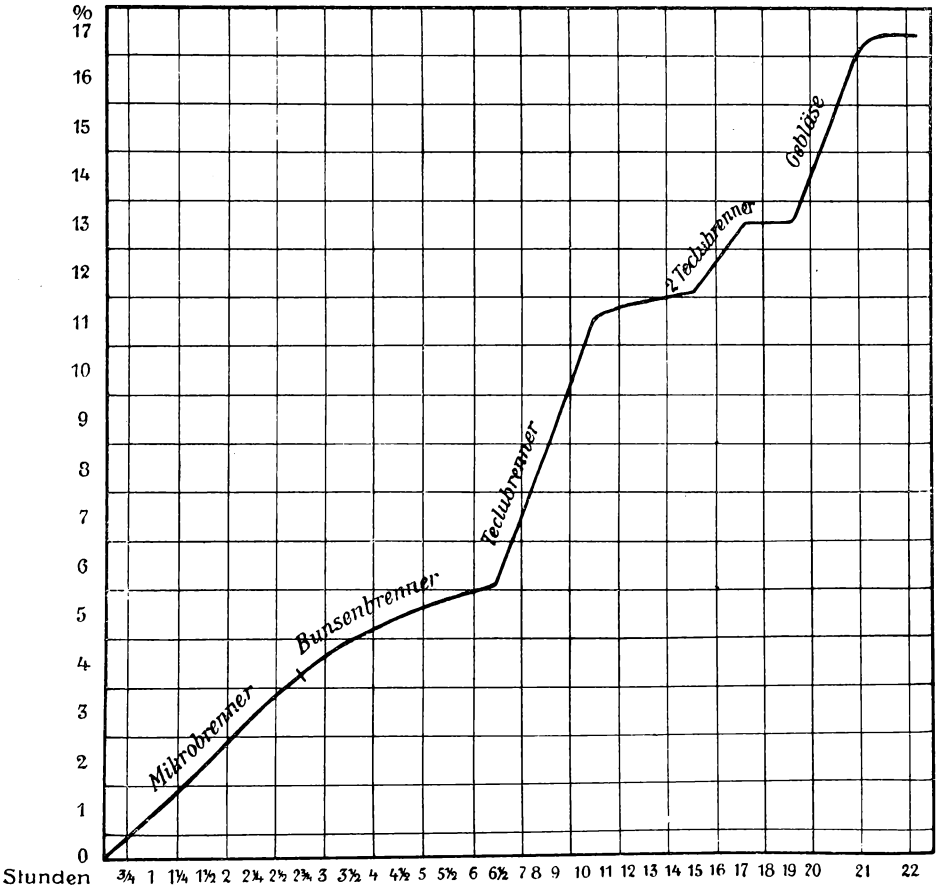
Zeit	Temperatur	Gewichtszunahme	% O	Zeit	Temperatur	Gewichtszunahme	% O
1/4 h	50°	—	—	1/2 h	über 360°	0,0327	5,01
„	60°	—	—	„	„ 360°	0,0333	5,11
„	70°	—	—	„	„ 360°	0,0348	5,34
„	80°	—	—	„	„ 360°	0,0348	5,34
„	90°	—	—	„		0,0364	5,58
„	100°	0,0010	0,15	1 h	Mit kleinem Teklubrenner erhitzt.	0,0501	7,68
„	100°	0,0010	0,15	„		0,0548	8,40
„	110°	0,0010	0,15	„		0,0660	10,13
„	120°	0,0010	0,15	„		0,0668	10,25
„	130°	0,0010	0,15	„		0,0725	11,12
„	140°	0,0010	0,15	„		0,0742	11,39
„	150°	0 0010	0,15	„		0,0747	11,46
„	160°	0,0)10	0,15	„		0,0758	11,63
„	170°	0,0010	0,15	„		0,0758	11,63
„	ca. 290°	0,0100	1,53	1 h		0,0854	13,07
„	„ 290°	0,0117	1,79	„	Mit 2 kleinen Teklubrennern erhitzt.	0,0854	13,07
„	„ 290°	0,0134	2,05	„		0,0854	13,07
„	„ 290°	0,0145	2,22	10′		0,0933	14,32
„	„ 290°	0,0166	2,54	„		0,0984	15,10
„	„ 290°	0,0188	2,88	„	Vor dem Gebläse erhitzt.	0,1048	16,08
„	„ 290°	0,0210	3,22	„		0,1064	16,32
„	„ 290°	0,0221	3,39	„		0,1085	16,65
„	„ 290°	0,0232	3,56	„		0,1093	16,76
„	„ 290°	0,0232	3,56	„		0,1100	16,87
1/2 h	über 360°	0,0282	4,32	„		0,1104	16,94
„	„ 360°	0,0290	4,45	„		0,1104	16,94
„	„ 360°	0,0304	4,66	„		0,1104	16,94

Das Endprodukt wurde der Analyse unterworfen:

0,2300 g Subst.; 0,1918 g Rh.

Ber.: 83,06 % Rh. Gef.: 83,39 % Rh.

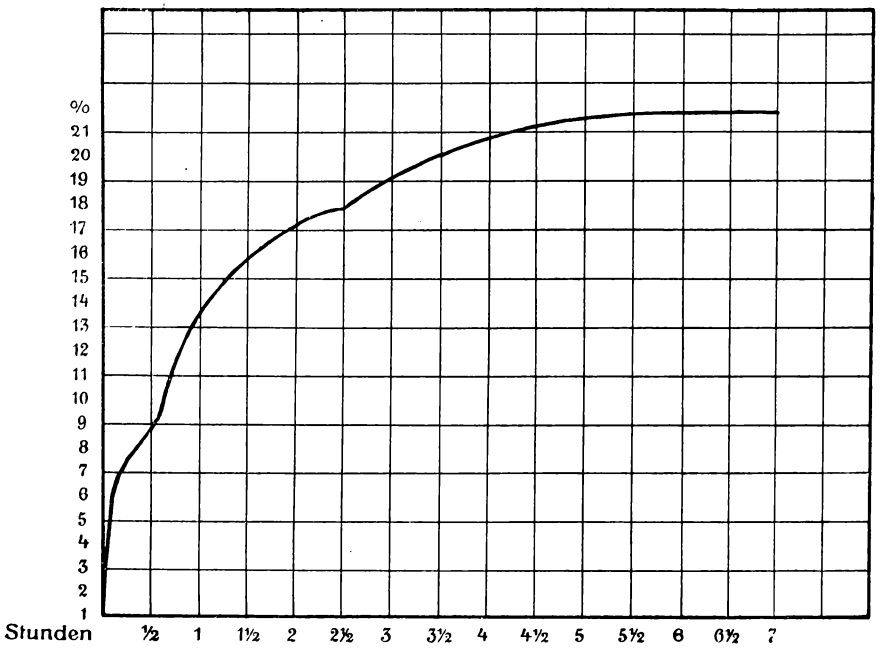
Um nun ein Bild zu erhalten, wie viel Sauerstoff Rhodium in einer Sauerstoffatmosphäre unter Erhitzen aufnehmen kann, änderten wir die Versuchsbedingungen derart um, daß wir chemisch reines Rhodium in ein Porzellanschiffchen einwogen, letzteres in eine schwer schmelzbare Glasröhre brachten und durch diese einen scharf getrockneten Sauerstoffstrom schickten. Die weitere Behandlung erfolgte analog Versuch II. Mit der kleinen Flamme eines Teklubrenners, der mit einem Schwalbenschwanzaufsatze von der Größe des Schiffchens versehen war, wurde das in der



Kurve IIb.

Glasröhre befindliche Schiffchen viertelstundenweise erhitzt und nach halbstündigem Erkalten im Exsikkator gewogen. Die kleine Flamme des Teklubrenners wurde später durch die große rauschende Flamme desselben ersetzt. Hierdurch brachten wir es soweit, daß der Prozentgehalt des Endproduktes die Höhe von 21,66 erreichte.

Kurve III zeigt wiederum das stete Ansteigen des Prozentgehaltes an Sauerstoff. Angewandte Menge Rh = 0,5715 g.



Kurve III.

Zeit	Temperatur	Gewichtszunahme	% O	Zeit	Temperatur	Gewichtszunahme	% O
1/4 h	Kleine Flammen des Teklubrenners	0,0415	7,26	1/4 h	Grosse rauschende Flamme des Teklubrenners.	0,1172	20,51
„		0,0508	8,89	„		0,1184	20,71
„		0,0670	11,72	„		0,1192	20,86
„		0,0785	13,74	„		0,1206	21,10
„		0,0841	14,72	„		0,1212	21,21
„		0,0893	15,63	„		0,1219	21,33
„		0,0945	16,54	„		0,1224	21,42
„		0,0985	17,24	„		0,1226	21,45
„		0,1008	17,64	„		0,1232	21,56
„		0,1008	17,64	„		0,1235	21,61
„	Grosse rauschende Flamme des Teklubrenners.	0,1071	18,74	„		0,1238	21,66
„		0,1108	19,17	„		0,1238	21,66
„		0,1136	19,87	„		0,1238	21,66
„		0,1148	20,09	„		0,1238	21,66

Analyse des Endproduktes:

0,2121 g Subst. 0,1666 g Rh.

Ber.: 78,34 % Rh. Gef.: 78,50 % Rh.

Zur Darstellung des Rhodiumdioxydhydrates, das in der Besprechung nun folgen soll, schlugen wir den folgenden Weg ein:

In Wasser lösliches Rhodiumchlorid, das durch Auflösen von sorgfältigst ausgewaschenen Rhodiumsesquioxydhydrat in Salzsäure erhalten worden war, wurde mit starker Kalilauge im Überschuß versetzt, so daß der sich bildende gelbe Niederschlag von Rhodiumhydroxyd sofort wieder gelöst wurde. In die so entstandene klare, gelbrote Flüssigkeit wurde nun Chlor unter den verschiedensten Versuchsbedingungen eingeleitet. Bei gewöhnlicher Temperatur fiel nach einiger Zeit ein schwarzbrauner Niederschlag aus, der sich bei längerem Einleiten von Chlor unter Abscheidung von Chlorkalium, bei gleichzeitig starker Erwärmung der ganzen Flüssigkeitsmenge und rapider Sauerstoffentwickelung, allmählich in einen grünen, kristallinischen Körper umwandelte. Die Sauerstoffentwickelung war derartig heftig, daß Sauerstoff in dem Kolben leicht durch Entzünden eines glimmenden Spahn nachgewiesen werden konnte. Die Entwickelung dauerte so lange fort als Chlor eingeleitet wurde. Schließlich resultierte neben dem mit Chlorkalium gemischtem, grünem Rhodiumdioxydhydrat eine klare, farblose Flüssigkeit.

Wurde dagegen das Chlor in der Wärme in obige Lösung eingeleitet, so fiel der zuerst erwähnte schwarzbraune Niederschlag momentan aus und verwandelte sich unter den gleichen Erscheinungen, wie oben, in das gewünschte Rhodiumdioxydhydrat. Die Farbe, der über dem letztgenannten Körper stehenden Flüssigkeit, war diesmal eine schwach grüne, nicht wie oben, farblos, und verwandelte sich nach längerem Stehen in eine prachtvolle, tiefblaue, um jedoch nach einigen Tagen wieder vollständig farblos zu werden. Jene tiefblaue Färbung soll nach Claus „rhodiumsaures Kali“ enthalten, allein es gelang uns nicht dasselbe zu isolieren.

Zum Schlusse wurde Chlor in der Kälte eingeleitet und die Beobachtung gemacht, daß der zuerst entstehende schwarzbraune Niederschlag erst nach geraumer Zeit ausfiel, die Sauerstoffentwickelung, wenn auch unverkennbar, doch sehr langsam war und trotz stundenlangem Einleiten von Chlor nur eine sehr geringe Ausbeute von grünem Rhodiumdioxydhydrat neben vielem Chlorkalium erzielt wurde, während die überstehende Lösung eine blaugrüne Färbung behielt, die sich nach einigen Tagen in jenes auch beim 2. Versuche erhaltene prachtvolle tiefe Blau verwandelte, um bald darauf zu verschwinden.

Das so unter den verschiedensten Bedingungen gewonnene grüne Rhodiumdioxydhydrat wurde von der überstehenden Lösung getrennt, bis zum Verschwinden der Phenolphtalein- und Chlorreaktion mit reinem Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet und das Rhodium quantitativ bestimmt.

0,1122 g Subst., 0,0695 g Rh; 0,1040 g Subst, 0,0627 g Rh; 0,1047 g Subst., 0,0625 g Rh.

$Rh_2O_3 \cdot RhO_3 + 6H_2O$ Ber.: 60,26 % Rh. Gef.: 61,94 % Rh; 60,29 % Rh. 59,70 % Rh.

Die Tatsache ferner, daß das Rhodiumdioxydhydrat mit Salzsäure, wie ein Peroxyd, Chlor entwickelt, wurde dazu benützt, mit der Substanz einige Analysen zur Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff auszuführen. Unter Zuhilfenahme des Bunsenschen Apparates war der Gang der Analysen derart, daß das aus der Salzsäure durch $Rh_2O_3 \cdot RhO_3 + 6H_2O$ entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung eingeleitet und die hierbei ausgeschiedene äquivalente Menge Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert wurde.

0,2634 g Subst. 8,2 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

0,2582 g Subst. 8,65 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

0,0922 g Subst. 2,8 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Berechnet: 4,67 %; Gef.: 4,9 %; 5,3 %; 4,8 %.

Um die Einwirkung des Hydrazins auf Rhodiumsalzlösungen zu studieren, wurde eine solche Lösung mit Hydrazin und alsdann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der sich intermediär bildende gelbe Niederschlag wurde durch Hydrazin sofort reduziert und als schwarze amorphe Flocken, die sich beim Erwärmen leicht zusammenballen, das Rhodium gefällt. Auch die umgekehrte Anordnung des Versuches, zuerst Natronlauge und dann Hydrazin, zeigte das nämliche Resultat bei Überschuß der ersteren. Der so erhaltene Niederschlag wurde auf das sorgfältigste mit reinem Wasser gewaschen, erwies sich jedoch bei der Analyse nicht als reines Rhodium, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach als ein Gemenge verschiedener Oxyde.

Das gleiche Resultat ergab sich bei der Reduktion von Rhodiumsalzlösungen mit ameisensaurem Natrium. Der ebenfalls in schwarzen Flocken ausgefallene Niederschlag konnte, nachdem er vollständig lufttrocken war, bereits beim Erhitzen im Kohlensäurestrom unter Gewichtsverlust zu reinem Rhodium umgewandelt werden.

Reihe I der folgenden Werte sind die Analysen durch Hydrazin gefällten Produkte, Reihe II dagegen des durch ameisensaures Natrium gefällten Rhodiummohrs:

I. 0,1667 g Subst. 0,1551 g Rh; 0,4234 g Subst. 0,3946 g Rh.
Gef.: 93,04 % Rh. 93,20 % Rh.
0,1016 g Subst. 0,0948 g Rh Gef. 93,31 % Rh.

II. 0,1005 g Subst. 0,0926 g Rh. Gef.: 92,14 % Rh.
0,1035 g Subst. 0,0941 g Rh. Gef.: 90,92 % Rh.

Nur im CO_2strome erhitzt, im H-Strome konstant.
0,0507 g Subst. 0,0499 g Rh. Gef.: 98,42 % Rh.
0,0885 g Subst. 0,0855 g Rh. Gef.: 96,61 % Rh.
0,1013 g Subst. 0,0979 g Rh. Gef.: 96,64 % Rh.
0,0861 g Subst. 0,0848 g Rh. Gef.: 98,49 % Rh.

II. Chloride des Rhodiums und Chlorosalze.

Theoretischer Teil.

Von den bisher bekannten Chloriden des Rhodiums erregte zunächst das von Claus[1]) durch Glühen von fein verteiltem Rhodium im Chlorstrome erhaltene $RhCl_3$ unsere Aufmerksamkeit. Dasselbe konnten wir in den beiden bisher bekannten Modifikationen darstellen. Das wasserfreie, gegen Säuren beständige Rhodiumchlorid erhielten wir auf oben angegebene Weise, während das wasserhaltige, in Wasser und Säuren leicht lösliche Salz durch Auflösen von alkalifreiem Rhodiumhydroxyd in Salzsäure erhalten wurde. Im ersteren Falle war es von Interesse, die Aufnahme von Chlor durch Rhodium genauer zu verfolgen; wir erreichten dies dadurch, daß wir, wie bei der Aufnahme von Sauerstoff durch Rhodium, die Gewichtszunahme an Chlor beim Erhitzen von chemisch reinem, fein verteiltem Rhodium im Chlorstrome in gleichmäßigen Intervallen feststellten.

Auf diese Weise gelangten wir tatsächlich zu dem von Claus beschriebenen Produkte, das sich bei endgültiger Gewichtskonstanz als rosenrotes Pulver dem Blicke zeigte. Die Analyse des Endproduktes entsprach der Formel $RhCl_3$. Diese Beobachtung war von um so größerem Interesse als A. Gutbier und C. Trenkner beim Erhitzen von Ruthenium im Chlorstrome die Beobachtung gemacht hatten, daß eine chemische Verbindung von der Formel $RuCl_2$ nicht erhalten werden kann, vielmehr, wenn überhaupt die Bildung von Rutheniumchlorür erfolgt, ein umkehrbarer Prozeß

$$Ru + Cl_2 \rightleftarrows RuCl_2$$

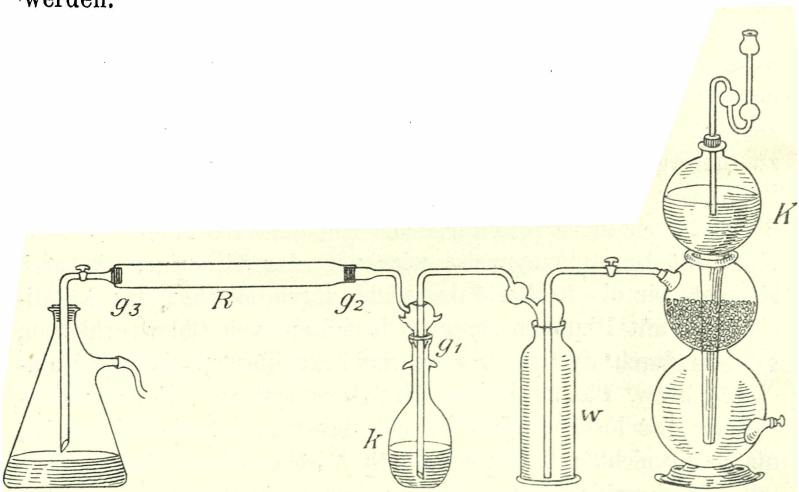
stattfindet. Im Gegensatze hierzu konnte beim Rhodium in zwei übereinstimmenden Versuchen durch die Analyse des Endproduktes festgestellt werden, daß die wohldefinierte Verbindung $RhCl_3$ durch Erhitzen von Rhodium im Chlorstrome erhalten werden kann.

Anschließend an die Untersuchungen über vorstehende Chloride beschäftigten wir uns mit dem Studium der Chlorosalze und konnten außer der Bestätigung der schon bekannten Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums neu die Darstellung der Salze des Rubidiums und Cäsiums hinzufügen. Während die Lösungen sämtlicher bisher bekannter Salze des Rhodiumchlorids, wie die Salze selbst, prachtvolle rote Färbung zeigten, erhielten wir die Salze des Rubidiums und Cäsiums zu unserem größten Erstaunen als prächtig rosa gefärbte, in Wasser schwer lösliche Körper, deren Lösungen gleich wohl die sonst bekannte rote Farbe der Rhodiumsalzlösungen zeigten. Auch die Darstellungsweise wich von der bisherigen dadurch ab, daß wir die beiden Salze nicht durch Mischen der Alkalichloride mit Rhodium unter Überleiten von Chlor erhielten, sondern durch Fällung von Natriumhexachlororhodiat mit Rubidium- bezw. Cäsiumchlorid darstellen mußten. Bei der Darstellung des löslichen Rhodiumchlorids trat der Gedanke nahe, die Salze nicht wie bisher durch Mischen des Alkalichlorids mit fein gepulvertem Rhodium unter Erhitzen im Chlorstrom darzustellen, sondern einfach die beiden Komponenten, Rhodiumchlorid und Alkalichlorid, in wässeriger Lösung zusammenzukuppeln. Einige Vorversuche dieser Art im Reagensglase mißlangen zwar, als wir jedoch von molekularen Mengen

beider Körper ausgingen, zeigte es sich, daß diese neue Darstellungsweise der Chloride von Erfolg begleitet war. So war es uns denn geglückt, beim Studium der Chloride außer dem Nachweis des Bestehens der unlöslichen Modifikation des Rhodiumchlorids und der obengenannten Chlorosalze zwei neue Salze aufzufinden und eine neue Darstellungsweise der ganzen Reihe anzugeben. Die Erfahrungen, die wir bei den einzelnen Versuchen machten, mögen im folgenden experimentellen Teil Erwähnung finden.

Experimenteller Teil.

Da wir zur Darstellung des unlöslichen Rhodiumchlorids den gleichen Apparat benutzten, den wir stets zum Aufschließen des Rhodiums durch Mengen mit Natriumchlorid und Überleiten von Chlor unter starkem Erhitzen wie auch zur Darstellung der Salze nötig hatten, so mag an dieser Stelle die Beschreibung des nebenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 1) Platz finden und in späteren Stellen der Arbeit hieher verwiesen werden.



Figur 1.

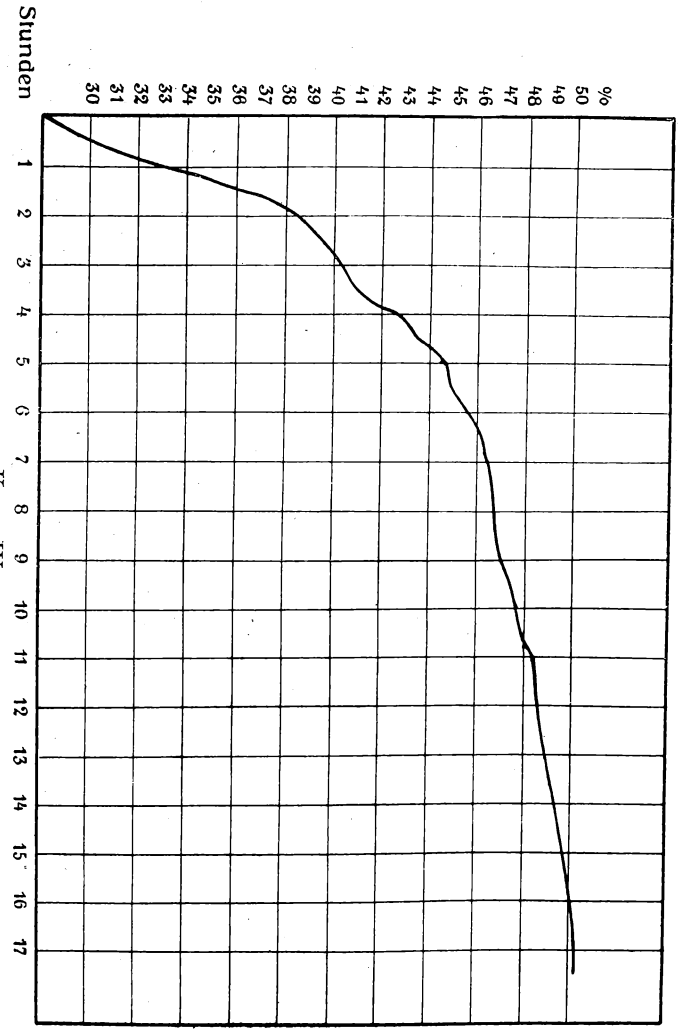
Im Kippschen Apparate K wurde Chlor aus Chlorkalk und Salzsäure entwickelt und durch eine Waschflasche, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt war, geleitet. Weiter-

hin passierte das Gas das Kölbchen k, das durch einen vorzüglich schließenden Glasschliff g_1 mit dem Apparate verbunden war. In demselben befand sich, falls Chlor durchgeleitet wurde, nochmals konzentrierte Schwefelsäure; sollte dagegen in einer Atmosphäre von gasförmigem Brom gearbeitet werden, so wurde das Kölbchen mit Brom beschickt, das von der in diesem Falle aus Marmor und Salzsäure im Kippschen Apparate entwickelten Kohlensäure, die durch die in der Waschflasche w befindliche konzentrierte Schwefelsäure getrocknet wurde, in gasförmigem Zustande mitgerissen wurde. An das Kölbchen k schloß sich schließlich ein schwer schmelzbares Rohr an, das an seinen beiden Enden ebenfalls mit Glasschliff g_2 und g_3 versehen war und auf diese Weise luftdicht mit dem Apparate verbunden werden konnte. Das Rohr endete schließlich in einer Waschflasche, deren seitliche Öffnung durch einen Gummischlauch mit dem Freien in Verbindung gebracht werden konnte, um die Verbreitung des unangenehmen Geruchs der Halogene im Arbeitsraume möglichst zu vermeiden. Durch die Röhre R, in der sich das Schiffchen mit der Substanz befand, konnte nun nach Belieben Chlor oder Brom geleitet werden und auf diese Weise die im Schiffchen befindliche Substanz im Chlor- oder Bromstrome auf das heftigste erhitzt werden.

Zur Darstellung des in Wasser unlöslichen Chlorids wurde nun derart vorgegangen, daß die Röhre R, in der sich das Schiffchen mit der abgewogenen Menge chemisch reinem Rhodium befand, in einem Sandbade von 50° ab unter Überleiten von Chlor erhitzt wurde. Die Dauer des Versuches wurde auf eine Stunde festgesetzt und dann das in der Röhre befindliche Chlor durch getrocknete Kohlensäure vertrieben, das Schiffchen mit der Substanz aus der Röhre genommen, im Exsikkator erkalten gelassen und nach einer halben Stunde zur Wägung gebracht. Diese Operation wurde alsdann bei einer um 10° C. erhöhten Temperatur wiederholt. Ein Versuch reihte sich an den anderen, doch konnte keine Gewichtzunahme am Schiffchen d. h. keine Chloraufnahme durch Rhodium konstatiert werden bis zu einer Temperaturhöhe von 240—250°. Auf eine höhere Temperatur konnte das Sandbad nicht mehr gebracht werden; das Schiffchen wurde in der Röhre nunmehr über der freien Flamme eines mit Schwalbenschwanzaufsatze versehenen Teklubrenners erhitzt. Bei

der erhöhten Temperatur fand schon nach dem ersten Versuch eine Aufnahme von Chlor durch Rhodium statt und wurde die Operation nun halbstündig in gleicher Weise, wie oben beschrieben, fortgesetzt, bis dreimal aufeinanderfolgend konstantes Gewicht erreicht war.

Kurve IV zeigt, in gleicher Weise wie beim Oxyd, die stetig steigende Aufnahme von Chlor durch Rhodium in deutlichem



Kurve IV.

Bilde, während die folgenden Zahlenwerte dasselbe erkennen lassen.

Angewandte Menge: 0,1753 g. Rh.

Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.	Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.	Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.
1/2 h	0,0740	29,69	1/2 h	0,1502	46,14	1/2 h	0,1663	48,68
„	0,0859	32,89	„	0,1512	46,31	„	0,1678	48,91
„	0,0990	36,09	„	0,1522	46,47	„	0,1691	49,10
„	0,1104	38,64	„	0,1530	46,60	„	0,1704	49,29
„	0,1148	39,57	„	0,1540	46,77	„	0,1719	49,51
„	0,1178	40,19	„	0,1556	47,02	„	0,1733	49,71
„	0,1217	40,98	„	0,1575	47,33	„	0,1744	49,87
„	0,1302	42,62	„	0,1601	47,73	„	0,1755	50,03
„	0,1351	43,53	„	0,1614	47,94	„	0,1760	50,10
„	0,1412	44,61	„	0,1632	48,21	„	0,1760	50,10
„	0,1432	44,96	„	0,1637	48,29	„	0,1760	50,10
„	0,1481	45,79	„	0,1649	48,46	„		

Die Analyse des Endproduktes ergab:

0,0852 g Sbst. 0,0423 g Rh; 0,1729 g AgCl.

$RhCl_3$ ber.: 49,2% Rh 50,8% Cl; nach Tabelle: 49,9% Rh 50,1% Cl.

Gef.: 49,65% Rh; 50,18% Cl.

Wir ließen diesem Versuche einen zweiten folgen und konnten dasselbe Resultat verzeichnen. Da im Sandbade wieder keine Aufnahme von Chlor durch Rhodium erreicht werden konnte, wurde das in der Röhre befindliche Schiffchen über der freien Flamme des Teklubrenners erhitzt. Bei diesem Versuche konnte eine raschere Aufnahme des Chlors vom Rhodium konstatiert werden. Dies gab sich einerseits an der kürzeren Dauer des Versuchs, andererseits auch an den rasch höher wachsenden Prozentzahlen zu erkennen. Kurve V wie die folgenden Zahlen werte legen auch hiervon Zeugnis ab.

Angewandte Menge: 0,5096 g Rhodium.

Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.	Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.	Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.
1/2 h	0,3076	37,64	1/2 h	0,4916	49,11	1/2 h	0,5099	50,02
„	0,4544	47,14	„	0,4956	49,30	„	0,5099	50,02
„	0,4760	48,29	„	0,4978	49,42	„	0,5099	50,02
„	0,4825	48,64	„	0,5045	49,75	„	0,5099	50,02
„	0,4874	48,89	„	0,5090	49,97			

Kurve V.

Das Produkt, analysiert, zeigte folgende Werte:

0,1078 g Sbst. 0,0535 g Rh 0,2196 g AgCl.

$RhCl_3$ ber.: 49,2 % Rh 50,8 % Cl; nach Tabelle 49,98 % Rh; 50,02 % Cl.

Gef.: 49,63 % Rh; 50,37 % Cl.

Chlorosalze des Rhodiums.

I. Darstellungsweise.

1. $[RhCl_5]K_2 + H_2O$

entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von chemisch reinem Rhodium und fein pulverisiertem Chlorkalium unter Überleiten von Chlor in dem eingangs beschriebenen Apparat (Fig. 1). Nach einiger Zeit beginnt die Masse dunkler zu werden, bis sie schließlich zu einer dunklen, schweren Flüssigkeit zusammen-

schmilzt. Beim Erkalten wurde die Masse dunkelrot und zeigte, im Achatmörser zerrieben und fein pulverisiert, eine prächtige, hellrote Farbe. Ein Überschuß von Chlorkalium sowie starke Hitze sind Faktoren, die den Vorgang beschleunigen. Ist nach der ersten halben Stunde das Gemenge noch nicht wasserlöslich, was zumeist der Fall ist, so ist es von Vorteil, dasselbe aus dem Schiffchen zu nehmen, im Achatmörser fein zu zerreiben, allenfalls nochmals Chlorkalium zuzugeben und die oben geschilderte Prozedur des Überleitens von Chlor unter starkem Erhitzen zu wiederholen. Dies Verfahren wird nun so lange fortgesetzt, bis bei dem Auflösungsprozesse im Wasser nur geringe Spuren ungelöst zurückbleiben. Die durch Filtration von ungelöstem Rhodium befreite dunkelrote Lösung wird auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingeengt und der entstehende Körper mehrere Male aus reinem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure umkristallisiert. Der Körper wurde in stark glänzenden, dunkelroten Blättchen erhalten.

1. 0,3735 g Sbst. 0,0976 g Rh 0,6832 g AgCl.
2. 0,1257 g Sbst. 0,0285 g Rh (Best. mittels Ameisensäure).
3. 0,2288 g Sbst. 0,0595 g Rh 0,4137 g AgCl.
4. 0,2358 g Sbst. 0,0634 g Rh 0,4445 g AgCl.

Ber.: 27,35 % Rh; 47,07 % Cl; Gef.: 1. 26,13 % Rh; 45,23 % Cl; 2. 22,67 % Rh; 3. 26,01 % Rh; 44,71 % Cl; 4. 26,89 % Rh; 46,61 % Cl.

Der Körper wurde von neuem auf die gleiche Art, wie oben beschrieben, dargestellt und hiebei die Beobachtung gemacht, daß erst nach mehrmaliger Umkristallisation ein einheitliches Produkt erzielt wurde. Ich hatte aus den Mutterlaugen drei Produkte erhalten, die alle erst nach nochmaliger Umkristallisation die nötige Reinheit zeigten.

I. Produkt:

1. 0,1558 g Sbst. 0,0424 g Rh 0,2613 g AgCl. Gef.: 27,28 % Rh; 41,47 % Cl.

2. 0,1023 g Sbst. 0,0279 g Rh 0,1902 g AgCl. Gef.: 27,27 % Rh; 45,97 % Cl.

3. 0,1191 g Sbst. 0,0315 g Rh 0,2189 g AgCl. Gef.: 26,65 % Rh; 45,45 % Cl.

Umkristallisiert.:

4. 0,1116 g Sbst. 0,0299 g Rh 0,2107 g AgCl. Gef.: 26,80 % Rh; 46,68 % Cl.

II. Produkt:

1. 0,1087 g Sbst. 0,0290 g Rh 0,2005 g AgCl. Gef.: 26,67 % Rh; 45,61 % Cl.

Umkristallisiert.:

2. 0,1083 g Sbst. 0,2065 g AgCl. Gef.: 47,21 % Cl.

3. 0,1055 g Sbst. 0,0285 g Rh 0,2000 g AgCl. Gef.: 27,02 % Rh; 46,88 % Cl.

III. Produkt:

1. 0,1057 g Sbst. 0,0288 Rh 0,1760 g Ag Cl. Gef.: 27,25 % Rh 41,17 % Cl.

2. 0,1035 g Sbst. 0,0279 g Rh 0,1915 g Ag Cl. Gef.: 26,96 % Rh 45,75 % Cl.

Umkristallisiert:

4. 0,0701 g Sbst. 0,0183 g Rh 0,1324 g Ag Cl. Gef.: 26,96 % Rh 46,70 % Cl. Ber.: 27,35 % Rh; 47,07 % Cl.

Eine Wasserbestimmung, die ausgeführt wurde, sprach der Formel:

$[RhCl_5]K_2 + H_2O$ das Wort:

0,1962 g Sbst. 0,0092 g Verlust H_2O. Gef.: 4,69 % H_2O. Ber.: 4,78 % H_2O.

2. $[RhCl_6]Na_3 + 12H_2O$.

Die Darstellung erfolgte auf gleichem Wege wie bei 1. Beim Überleiten von Chlor über ein Gemenge von innig zerriebenem Rhodium und Chlornatrium unter gleichzeitigem, starkem Erhitzen schmilzt die Masse allmählich und erstarrt beim Erkalten zu einem Kuchen. Im Achatmörser zerrieben, erhielten wir ein rosa gefärbtes Pulver, das sich mit prachtvoll himbeerroter Farbe in Wasser löste. Die filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und aus möglichst wenig Wasser und einigen Tropfen HCl durch Alkohol gefällt. Das erhaltene Salz wurde alsdann lufttrocken analysiert. Hiebei ergaben sich Werte, die unbedingt einem Kristallwassergehalt von $12 H_2O$ das Wort sprechen. Diese Anzahl Moleküle H_2O hatte schon

Claus[1]) dem Salze zugesprochen, während Berzelius[2]) und Leidié[3]) nur 9 Moleküle Kristallwasser gefunden hatten. Wir müssen uns in diesem Falle an den von Claus gefundenen Wert halten.

1. 0,1071 g Sbst. 0,0180 g Rh 0,1680 g AgCl.
2. 0,0756 g Sbst. 0,0134 g Rh 0,1116 g AgCl.
3. 0,0510 g Sbst. 0,0084 g Rh 0,0741 g AgCl.

Ber.: 17,14% Rh; 35,39% Cl. Gef.: 1. 16,8% Rh 38,79% Cl 2. 17,72% Rh; 36,83% Cl 3. 16,47% Rh 35,93% Cl.

3. $[RhCl_6](NH_4)_3 + 1{,}5\,H_2O$.

In eine Lösung von $[RhCl_5]\,K_2 + H_2O$ wurde gasförmige Salzsäure, die durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Chlorwasserstoffsäure dargestellt wurde, so lange eingeleitet, bis der größte Teil des Chlorkaliums ausgefällt war. Die Lösung wurde durch Glaswolle filtriert und nun mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumchlorid versetzt. Nach längerem Stehen fiel das Ammoniumhexachlororhodiat in dunkelroten Kristallen aus. Dasselbe wurde abfiltriert, mit reinem Wasser gewaschen und der Analyse unterworfen.

0,0955 g Sbst. 0,0242 g Rh 0,2080 g AgCl.
0,1163 g Sbst. 0,0277 g Rh 0,2526 g AgCl.

Ber.: 25,9% Rh; 53,62% Cl; Gef.: 25,37% Rh; 53,85% Cl; 23,82% Rh; 53,71% Cl.

4. $[RhCl_5]\,Cs_2 + H_2O$.

Die konzentrierte Lösung des Kaliumpentachlororhodiats wurde mit einer konzentrierten Lösung von Cäsiumchlorid versetzt. Das Caesiumpentachlororhodiat fiel als prächtig rosa gefärbter, schleimiger Niederschlag aus. Derselbe ließ sich ziemlich gut filtrieren und wurde mit kaltem Wasser gründlichst ausgewaschen, obwohl hiebei ein großer Teil des Niederschlags durch das Filter ging. Der Rest wurde an der Luft getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,0938 g Sbst. 0,0172 g Rh; 0,1175 g AgCl.
0,0749 g Sbst. 0,0137 g Rh; 0,0936 g AgCl.

---

[1]) Fehling, Bd. 5, 1241.
[2]) Ann. Phys., Bd. 13, 437.
[3]) Fehling, Bd. 5, 1241.

0,0930 g Sbst. 0,0170 g Rh; 01167 g AgCl.

Ber.: 18,55% Rh; 31,43% Cl; Gef.: 18,34% Rh; 30,96% Cl 18,29% Rh; 30,91% Cl; 18,25% Rh; 31,02% Cl.

Kristallwassergehalt:

0,1168 g Sbst. 0,0037 g Verlust H_2O. Ber.: 3,19%. Gef: 3,17% H_2O.

5. $[RhCl_5]Rb_2 + H_2O$

wurde analog dem Caesiumpentachlororhodiat erhalten. Der beim Versetzen des Kaliumpentachlororhodiats mit Rubidiumchlorid ausfallende krapprote Niederschlag des obigen Körpers ließ sich nur schwer filtrieren, da er stark durch das Filter ging. Trotzdem wurde derselbe mit H_2O gründlichst nachgewaschen, an der Luft getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,0934 g Sbst. 0,0207 g Rh 0,1420 g AgCl.

0,0881 g Sbst. 0,0196 g Rh.

0,0913 g Sbst. 0,0200 g Rh 0,1403 g AgCl.

Ber.: 21,95% Rh; 37,71% Cl. Gef.: 22,16% Rh; 37,59% Cl; 22,24% Rh; 21,91% Rh 37,99% Cl.

Kristallwasserbestimmung:

0,1026 g Sbst. 0,0036 g Verlust H_2O. Ber.: 3,84% H_2O Gef.: 3,51%.

II. Darstellungsweise.

Wie im theoretischen Teil schon erwähnt, konnten wir sämtliche Salze der eben geschilderten Reihe noch dadurch darstellen, daß wir die Lösungen der Komponenten, Rhodiumchlorid und Alkalichlorid, in molekularen Mengen zusammenbrachten. Die einzelnen Glieder dieser Reihe mögen, nun hier ihre Besprechung finden.

1. $[RhCl_5]K_2 + H_2O$.

2 g Rhodiumchlorid wurden genau abgewogen, in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, und mit der für 4 Moleküle berechneten Menge Kaliumchlorid zusammengebracht. Als nach längerem Stehen keine Ausscheidung erfolgte, wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Der so erhaltene Körper zeigte gleiche Farbe und gleiches Aussehen wie der nach I. dargestellte. Die Analyseresultate waren folgende:

0,1069 g Sbst. 0,0288 g Rh; 0,2051 g AgCl.

0,1149 g Sbst. 0,0315 g Rh' 0,2178 g AgCl.

Ber.: 27,35% Rh; 47,07% Cl. Gef.: 26,94% Rh; 47,44% Cl 27,42% Rh; 46,87% Cl.

2. $[RhCl_6]Na_3 + 12H_2O$.

2,00 g Rhodiumchlorid, in Wasser gelöst, wurden mit 1,12 g gelöstem Natriumchlorid gemengt, nach längerem Stehen auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingeengt und aus der konzentrierten Lösung der Körper mit Alkohol gefällt. Farbe und Aussehen stimmten mit dem früheren überein.

0,1224 g Sbst. 0,0207 g Rh; 0,1749 g AgCl.

0,1408 g Sbst. 0,0244 g Rh; 0,2020 g AgCl.

Ber.: 17,14% Rh; 35,39% Cl. Gef.: 17,31% Rh 35,33% Cl 17,33% Rh; 35,41% Cl.

3. $[RhCl_5](NH_4)_2 + H_2O$.

2,00 g Rhodiumchlorid wurden mit 1,02 g Ammoniumchlorid gemengt, längere Zeit sich selbst überlassen, auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, der ausgeschiedene Körper abfiltriert, gewaschen und analysiert. Bei dieser Darstellungsweise erhielten wir jedoch nicht, wie unter I., $[RhCl_6](NH_4)_3 + 1,5H_2O$ sondern ein ebenfalls schon bekanntes Ammoniumpentachlororhodiat von der Formel $[RhCl_5](NH_4)_2 + H_2O$ [1]).

0,1531 g Sbst. 0,0463 g Rh; 0,3263 g AgCl.

0,1658 g Sbst. 0,0495 g Rh; 0,3521 g AgCl.

Ber.: 30,80% Rh; 53,01% Cl.Gef.: 30,24% Rh; 52,70% Cl 29,86% Rh; 52,51% Cl.

4. $[RhCl_5]Cs_2 + H_2O$.

Beim Zusammengießen der 2,00 g Rhodiumchlorid enthaltenden Lösung mit einer Lösung von 3,22 g Cäsiumchlorid, fiel sofort der prächtig rosa gefärbte Niederschlag des Cäsiumpentachlororhodiats aus. Derselbe ließ sich gut filtrieren, wurde mit kaltem, reinem Wasser gründlich gewaschen und der Analyse unterworfen.

0,1039 g Sbst. 0,0196 g Rh 0,1347 g AgCl.

0,1006 g Sbst. 0,0192 g Rh 0,1300 g AgCl.

Ber.: 18,55% Rh; 31,43% Cl. Gef.: 18,86% Rh; 32,06% Cl. 19,09% Rh; 31,95% Cl.

---

[1]) Fehling. Bd. 5. 1241.

5. $[RhCl_5]Rb_2 + H_2O$.

Der etwas dunkler rot gefärbte Körper fiel beim Mengen von 2,00 g Rhodiumchloridlösung mit 2,31 g Rubidiumchloridlösung sofort aus, wurde filtriert, gewaschen und analysiert:

0,1155 g Sbst. 0,0260 g Rh.

0,1123 g Sbst. 0,0260 g Rh; 0,1698 g AgCl.

Ber.: 21,95 % Rh; 37,71 % Cl. Gef.: 22,51 % Rh; 22,62 % Rh; 37,39 % Cl.

Es hat sich somit gezeigt, daß die auf diese Weise erhaltenen Körper der Reihe der Chlorosalze des Rhodiums durch größere Reinheit ausgezeichnet waren.

III. Bromide des Rhodiums und Bromosalze.

Theoretischer Teil.

Anschließend an unsere Versuche über die Verbindungen des Rhodium mit Chlor, studierten wir das Verhalten des Rhodium gegen Brom. Über die Verbindungen des Rhodiums mit Brom liegen bisher noch keine Mitteilungen vor. Wir stellten daher zunächst Beobachtungen in genau derselben Weise wie beim Chlorid an, indem wir die prozentuale Aufnahme von Brom durch Rhodium festlegten. Die im experimentellen Teile näher geschilderten Versuche führten zu dem interessanten Resultate, daß wir bei dem durch Überleiten von Bromdampf über chemisch reines Rhodium unter Erhitzen, dargestellten Produkte es mit den nämlichen Verhältnissen zu tun haben, die A. Gutbier und C. Trenkner[1]) beim Ruthenium-chlorür bezw. bromür angetroffen haben, während wir bei dem auf gleiche Weise dargestelltem Rhodiumchlorid zu einer wohldefinierten Verbindung gelangt sind. Wir konnten in zwei Versuchen nachweisen, daß das Rhodium bis zu einem stets schwankenden Prozentgehalte Brom aufnimmt, dann wieder abgibt und erst nach langer Zeit, während welcher der Prozentgehalt an Brom stets schwankt, ein konstantes Gewicht erreicht wird. Diese Verhältnisse zwangen uns zu der Annahme, daß, wenn überhaupt die Bildung von Rhodiumbromid erfolgt, ein umkehrbarer Prozeß

---

[1]) Gutbier und Trenkner. Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 166.

$$2\,Rh + 3\,Br_2 \rightleftarrows 2\,RhBr_3$$

stattfinden muß. Das Produkt erwies sich als ein in Säuren wie in Wasser vollständig unlöslicher Körper.

Bei der Darstellung des in Wasser löslichen Rhodiumbromids durch Auflösen von alkalifreiem Rhodiumhydroxyd in Bromwasserstoffsäure erhielten wir zwar einen Körper von schönem, kristallinischem Aussehen und prachtvoll schwarzroter Farbe, allein die Analysen dieser Verbindung gaben keine wünschenswert genauen Werte.

Weiterhin gelang es uns, sämtliche Bromosalze des Rhodiums neu darzustellen. Wie beim Chlorid konnten wir die Salze des Kaliums und Ammoniums durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Rhodium und Kaliumbromid, bezw. Fällung mit Ammoniumbromid darstellen und als prächtig schwarzrot gefärbte, kristallisierende Verbindungen erhalten, während zu unserem größten Erstaunen die Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums als grüne Niederschläge aus einer mit dem entsprechenden Alkalibromid versetzten Kaliumbromorhodiatlösung ausfielen. Das Natriumpentabromorhodiat konnten wir nur nach der zweiten Darstellungsweise durch Zusammenkuppelung molekularer Mengen beider Komponenten erhalten, da beim Überleiten von Brom unter starkem Erhitzen über ein Gemenge von feinverteiltem Rhodium und Natriumbromid kein wasserlösliches Gemenge erhalten werden konnte. Die Analysen der nach der zweiten Darstellungsweise erhaltenen Produkte ergaben leider keine so guten analytischen Resultate, allein dieselben sind doch angeführt, um zu zeigen, daß die Körper auch auf diese Weise, wenn auch nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnten.

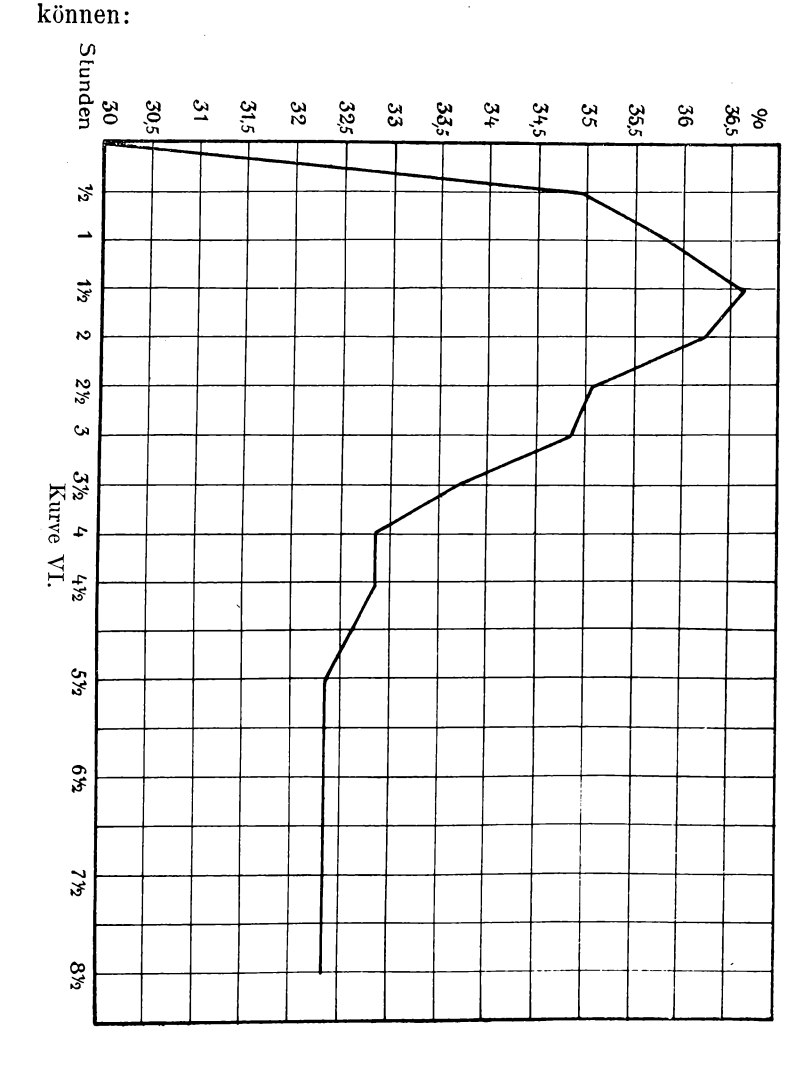
Experimenteller Teil.

Der Versuch, die prozentuale Aufnahme des Broms von Rhodium festzulegen, wurde vollständig analog den Versuchen beim Chlorid und Oxyd durchgeführt; ich will hier nur die kurze Beschreibung der beiden Versuche geben, im übrigen jedoch auf die dort gemachten Angaben verweisen.

Wie beim Chlor zeigte sich auch hier die Tatsache, daß in der Wärme des Sandbades, in welchem sich die Röhre

befand und das eine Temperatur von 250° C. erreichte, kein Brom von Rhodium aufgenommen wurde. Erst beim Erhitzen über freier Flamme wurde das Brom an Rhodium gebunden und bis zu einem gewissen Grade aufgenommen. Dann nahm der Bromgehalt wieder ab und konnte auch bei geringerer Temperatur nicht mehr zum Steigen gebracht werden.

Kurve VI veranschaulicht die geschilderten Verhältnisse, die auch aus den folgenden Zahlenwerten entnommen werden können:



Kurve VI.

Angewandte Menge Rhodium: 0,2220 g.

Zeit	Temperatur	Gewichtszunahme	% Br	Zeit	Temperatur	Gewichtszunahme	% Br
1/2 h	Großer Teklubrenner	0,3415	34,99	1/2 h	Grosser Teklubrenner	0,3408	34,86
„		0,3462	35,88	„		0,3334	33,72
„		0,3502	36,61	„		0,3308	32,89
„		0,3482	36,27	„	Kleiner Teklubrenner	0,3308	32,89
„		0,3420	35,09	1 h		0,3283	32,38
1 h	im Sandbad 200—250°	0,3283	32,38	1 h	im Sandbad 300—400°	0,3283	32,38
„	im Sandbad 250—300°	0,3283	32,38				

Die Analyse des Produktes ergab die zuletzt erhaltenen Zahlen der Versuchsreihe:

0,0907 g Sbst. 0,0611 g Rh 0,0686 g AgBr.

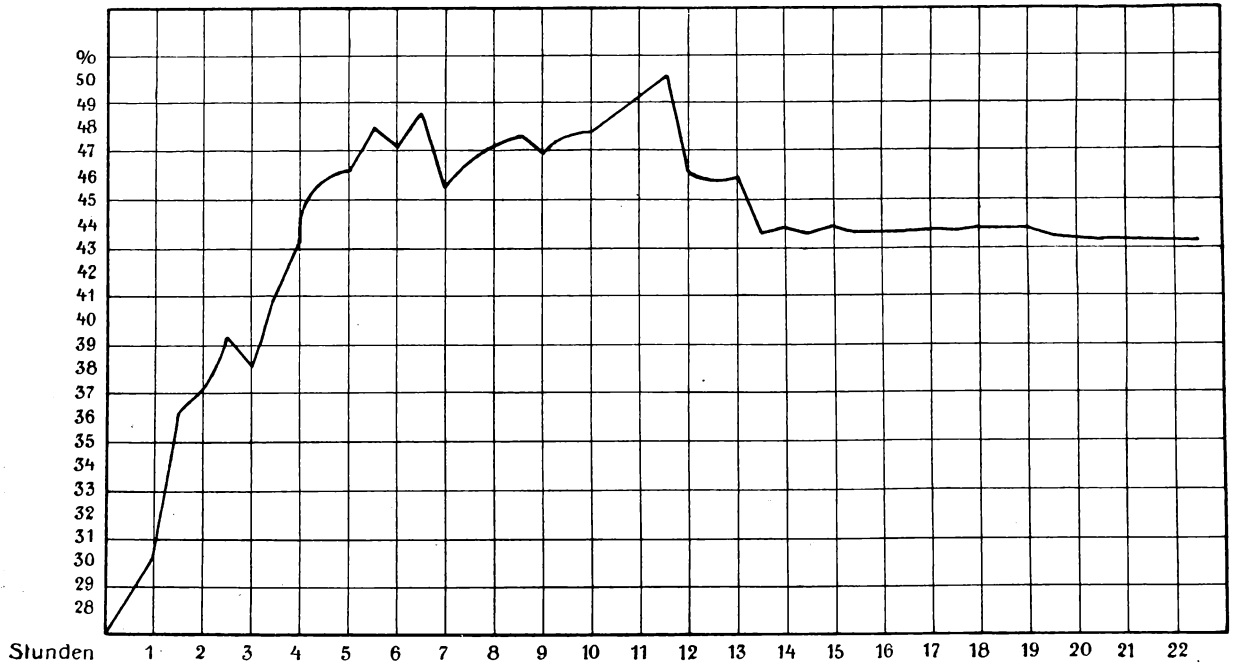
Ber.: 67,62 % Rh 32,38 % Br. Gef. 67,36 % Rh; 32,19 % Br.

Die zweite Versuchsreihe ergab insofern eine Änderung, als nach einem gewissen Punkte zuerst ein öfteres Schwanken des Bromgehaltes und dann erst ein Sinken eintrat bis zu dem Momente, an dem konstantes Gewicht erreicht wurde. Selbstverständlich wurde bei beiden Versuchsreihen stets durch Kohlensäure das Brom vertrieben, bevor das Schiffchen aus der Röhre genommen wurde.

Kurve VII läßt oben erwähnte Tatsachen gut erkennen, die den folgenden Zahlenwerten entsprechen.

Angewandte Menge: 0,6305 g Rh.

Zeit	Gewichts-zu- resp. abnahme	% Br	Zeit	Gewichts-zu- resp. abnahme	% Br	Zeit	Gewichts-zu- resp. abnahme	% Br
1/2 h	0,8841	28,69	1/2 h	1,1929	47,15	1/2 h	1,1208	43,75
„	0,9069	30,48	„	1,2027	47,58	„	1,1199	43,70
„	0,9855	36,02	„	1,1894	46,99	„	1,1199	43,70
„	1,0015	37,04	„	1,2019	47,54	„	1,1211	43,76
„	1,0387	39,30	„	1,2043	47,82	„	1,1203	43,72
„	1,0180	38,07	„	1,2236	48,47	„	1,1211	43,76
„	1,0702	41,07	„	1,2436	49,30	„	1,1211	43,76
„	1,1132	43,36	„	1,2615	50,02	„	1,1211	43,76
„	1,1667	45,96	„	1,1682	46,03	„	1,1177	43,59
„	1,1679	46,01	„	1,1643	45,85	„	1,1153	43,47
„	1,2115	47,96	„	1,1673	45,88	„	1,1149	43,45
„	1,1933	47,16	„	1,1191	43,66	„	1,1149	43,45
„	1,2236	48,47	„	1,1254	43,97	„	1,1149	43,45
„	1,1616	45,72	„	1,1208	43,75	„	1,1149	43,45
„	1,1853	46,8	„	1,1243	43,92	„	1,1149	43,45


%
50
49
48
47
46
45
44
43
42
41
40
39
38
37
36
35
34
33
32
31
30
29
28
Stunden
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

Kurve VII.

Die Analyse des Produktes ergab jedoch ein vollständig anderes Resultat, als nach den letzten Zahlenwerten obiger Tabelle erwartet werden sollte. Dies kann vielleicht dem Umstande zugeschrieben werden, daß das Endprodukt Wasser angezogen hatte, da bei der Analyse eine reichliche Menge von H_2O im Rohre auftrat.

0,1345 g Sbst. 0,0862 g Rh 0,0804 g AgBr.

Ber.: 56,55 % Rh; 43,45 % Br. Gef. 64,09 % Rh 25,43 % Br.

Das lösliche Rhodiumbromid stellten wir dar durch Auflösen von alkalifreiem Rhodiumhydroxyd in Bromwasserstoffsäure. Das Hydroxyd löste sich mit schön roter Farbe in der Bromwasserstoffsäure und wurde auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockene eingedampft. Der erhaltene Rückstand löste sich leicht in Wasser mit roter Farbe, zeigte ein kristallinisches Aussehen und war von schwarzer Farbe in trockenem Zustande.

Derselbe ergab folgende Analyse:

0,1188 g Sbst. 0,1805 g AgBr.

0,1426 g Sbst. 0,0322 g Rh; 0,2120 g AgBr.

Ber.: 24,82 % Rh 57,81 % Br. Gef.: 64,66 % Br; 22,58 % Rh, 63,27 % Br.

Bromosalze des Rhodiums.

I. Darstellungsweise.

1. $[RhBr_5]K_2$.

Brom wurde in dem eingangs geschilderten Apparate mittels eines getrockneten Kohlensäurestroms über ein Gemenge von Rhodium und Bromkalium bei gleichzeitigem Erhitzen geleitet. Das Gemenge nimmt rasch dunkle Farbe an, schmilzt jedoch nicht zusammen und behält bei jedesmaligem Erkalten die gleiche schwarze Farbe. Wie bei den analogen Chlorosalzen beschleunigten Überschuß an Bromkalium und die Stärke der Wärmequelle die Reaktion. Nach halbstündigem Glühen wurde das Gemenge jedes Mal fein im Achatmörser zerrieben und dann von neuem unter Überleiten von Brom erhitzt. War der größte Teil des Rhodiums aufgeschlossen, mit anderen Worten die Substanz wasserlöslich, so wurde das Produkt in Wasser gelöst, zur Befreiung von unaufgeschlossenem Rhodium filtriert

und auf dem Wasserbade eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde dann aus möglichst wenig heißem Wasser und einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure umkristallisiert und der Körper in kleinen schwarzen, unregelmäßigen Blättchen erhalten. Einmal wurde die Konzentration gerade so getroffen, daß über Nacht prächtige schwarze Kristalle, in Form kleiner, rechteckiger Täfelchen, ausfielen. Trotz aller Mühe konnte dies jedoch ein zweites Mal nicht erreicht werden. Die Analyse dieser Kristalle stimmte leider nur in bezug auf Rhodium auf die Formel $[RhBr_5]K_2 + 12H_2O$, während die Brombestimmung stes wechselnde Werte zeigte. Der in unregelmäßigen Blättchen erhaltene Körper gab erst nach mehrmaligem Umkristallisieren richtige Werte:

1. 0,2114 g Sbst. 0,0401 g Rh; 0,3352 g AgBr.
2. 0,0753 g Sbst. 0,0137 g Rh.
3. 0,0610 g Sbst. 0,0109 g Rh; 0,0987 g AgBr.
4. 0,1163 g Sbst. 0,0211 g Rh; 0,1879 g AgBr.
5. 0,1038 g Sbst. 0,0192 g Rh; 0,1669 g AgBr.

Ber.: 17,7 % Rh, 68,8 % Br. Gef.: 1. 18,97 % Rh, 67,48 % Br; 2. 18,19 % Rh; 3. 17,87 % Rh, 68,85 % Br; 4. 18,14 % Rh; 68,76 % Br; 5. 18,49 % Rh, 68,43 % Br.

Neudarstellung des Körpers:

0,0757 g 0,0140 g Rh; 0,1078 g AgBr; 0,0633 g Sbst. 0,0124 g Rh 0,0976 g AgBr 0,0664 g Sbst. 0,0114 g Rh; 0,0500 g Sbst. 0,0092 g Rh; 0,0688 g AgBr.

Ber.: 17,7 % Rh, 68,85 % Br; Gef.: 18,50 % Rh, 60,60 % Br; 19,59 % Rh. 65,62 % Br; 17,17 % Rh; 18,4 % Rh 58,56 % Br.

Nach zweimaligem Umkristallisieren ergaben sich die Werte:

0,1117 g Sbst. 0,0201 g Rh; 0,1801 g AgBr; 0,1126 g Sbst. 0,0197 g Rh.

Ber.: 17,7 % Rh; 68,8 % Br; Gef.: 17,99 % Rh; 68,61 % Br; 17,91 % Rh.

Für den in rechteckigen Tafeln auskristallisierten Körper ergab die Analyse:

0,0967 g Sbst. 0,0127 g Rh; 0,1339 g AgBr.
0,0900 g Sbst. 0,0117 g Rh; 0,1284 g AgBr.
0,0874 g Sbst. 0,0117 g Rh; 0,1331 g AgBr.

Ber.: $[RhBr_5]K_2 + 12H_2O$: 12,92 % Rh, 50,14 % Br.

Gef.: 13,14 % Rh, 58,93 % Br; 13,03 % Rh, 60,85 % Br; 13,39 % Rh; 64,81 % Br.

2. $[RhBr_5]Na_2$.

Trotz den unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführten Arbeiten gelang es nicht, das Gemenge von Rhodium und Natriumbromid unter Überleiten von Brom und gleichzeitigem Erhitzen in eine wasserlösliche Form zu bringen. Wohl zeigte das Gemenge eine deutliche Veränderung, allein weder Überschuß an Bromnatrium, noch stärkeres Erhitzen, weder ein feuchter, noch ein trockener Bromstrom vermochte zum Ziele zu führen. Ebenso scheiterten Versuche das Salz aus Lösungen des Kaliumpentabromorhodiats durch Fällen mit konzentrierter Bromnatriumlösung herzustellen. Nach längeren, mühevollen Experimenten wurde es daher aufgegeben, den Körper auf obige Weise darzustellen.

3. $[RhBr_5](NH_4)_2$.

wurde analog dem entsprechenden Chlorosalze dargestellt. In die Lösung des Kaliumpentabromorhodiats wurde gasförmiger Bromwasserstoff[1]) eingeleitet, bis der größte Teil des Bromkaliums ausgefällt war. Nach Filtration der Lösung zur Befreiung des ausgefällten Bromkaliums wurde dieselbe mit Ammoniumbromidlösung versetzt. Es zeigte sich nun, daß mit verdünnteren Lösungen gearbeitet werden mußte, da das beim Versetzen mit konzentrierter Ammoniumbromidlösung nach längerer Zeit auskristallisierte Produkt trotz seiner prächtigen, dunkelroten Farbe nur 1—2 % Rhodium enthielt. Wurde aber jene Lösung mit verdünnter Ammoniumbromidlösung versetzt

[1]) Zur Darstellung des Bromwasserstoffgases gab man in einen Kolben 100 g trockenes Benzol und einige Gramm wasserfreies Eisenbromür und ließ durch einen zu feiner Spitze ausgezogenen Hahntrichter allmählich 135 ccm Brom eintropfen. Die Mischung erwärmt sich sofort und muss daher, damit kein Benzol oder Brom überdestilliert, in kaltes Wasser eingestellt werden; ist erst die Hälfte des Broms zugetropft (Bildung von Monobrombenzol), so verläuft die Reaktion so ruhig, daß diese Vorsicht nicht mehr notwendig ist. Um das in sehr gleichmäßigem Strome entwickelte Gas von mitgerissenen Benzoldämpfen und Bromdämpfen vollständig zu befreien, dient ein an den Kolben angeschlossenes U-Rohr. Die erste Hälfte dieses Rohrs wird mit Eisenbromid $FeBr_3$ angefüllt, die zweite mit Anthracen. Das Eisenbromid bindet sofort etwa übergehendes Benzol, das Anthracen dagegen jede Spur von Bromdampf, welche das Gas gelblich färbt. Siehe Erdmann, Lehrbuch d. anorg. Chem., 3. Aufl., S. 305.

und einige Tage stehen gelassen, so erhielt man ein Produkt, das obige Formel rechtfertigte. Der Körper kristallisierte in kleinen unregelmäßigen Blättchen und zeigte schwarze, etwas ins Grünliche gehende Färbung.

0,1102 g Sbst. 0,0228 g Rh 0,1923 g AgBr.
0,1011 g Sbst. 0,0200 g Rh 0,1747 g AgBr.
0,1244 g Sbst. 0,0254 g Rh.
0,0767 g Sbst. 0,0152 g Rh 0,1325 g AgBr.

Ber.: 19,12% Rh 74,19% Br. Gef.: 20,69% Rh; 74,25% Br; 19,78% Rh 73,54% Br; 20,42% Rh; 19,82% Rh. 73,51% Br.

4. $[RhBr_5]Cs_2$.
wurde erhalten als prächtig grüner Niederschlag bei Versetzen einer Lösung des Kaliumpentabromorhodiats mit einer konzentrierten Lösung von Cäsiumbromid. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf das sorgfältigste mehrere Male mit reinem Wasser gewaschen, da die Analysen erst dann richtige Resultate zeigten, wenn das Auswaschen mit Wasser auf das gründlichste durchgeführt war.

0,0902 g Sbst. 0,0122 g Rh 0,1100 g AgBr.
0,1038 g Sbst. 0,0141 g Rh 0,1251 g AgBr.

Ber.: 13,40% Rh; 52,02% Br. Gef.: 13,52% Rh; 51,90% Br. 13,58% Rh; 51,70% Br.

5. $[RhBr_5]Rb_2$.
wurde auf analoge Weise wie das Cäsiumsalz durch Fällung des löslichen Kaliumsalzes mit Rubidiumbromid erhalten. Der Körper war um eine Nuance dunkler grün gefärbt als das Cäsiumsalz und zeigte die gleiche Eigenschaft, erst analysenrein zu werden nach sorgfältigst durchgeführtem gründlichem Auswaschen. Zum Unterschiede seien hier die zuerst erhaltenen Resultate und dann die nach nochmaligen gründlichstem Auswaschen erhaltenen wiedergegeben.

0,0933 g Sbst. 0,0144 g Rh 0,1288 g AgBr.
0,1189 g Sbst. 0,0186 g Rh 0,1378 AgBr.

Ber.: 15,29% Rh 59,37% Br. Gef.: 15,44% Rh; 58,74% Br; 15,64% Rh 49,32% Br.

Das lufttrockene Präparat, nochmals gewaschen, ergab folgende Werte:

0,1060 g Sbst. 0,0163 g Rh, 0,1480 g AgBr.

0,1024 g Sbst. 0,0159 g Rh, 0,1429 g AgBr.

Ber.: 15,29% Rh, 59,37% Br. Gef.: 15,37% Rh, 59,42% Br; 15,53% Rh; 59,39% Br.

II. Darstellungsweise.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, glückte es uns nicht auf die zweite Darstellungsweise, d. h. durch Kuppelung molekularer Mengen beider Komponenten, des Rhodiumbromids und Alkalisalzes, reine Produkte zu erhalten. Wir haben die Darstellung drei verschiedene Male versucht; im folgenden seien zuerst die allgemeinen Unterschiede der drei Darstellungen unter sich gegeben, während bei den einzelnen Körpern noch besonderer Verschiedenheiten der Darstellung des Produktes I, II und III Erwähnung getan werden soll.

Bei Darstellung I wurde das Rhodiumbromid in Wasser und einigen Tropfen HBr gelöst, die molekulare Menge des Alkalisalzes hinzugefügt, schließlich auf dem Wasserbade eingeengt und der Körper zur Auskristallisation sich selbst überlassen. Bei den Produkten II und III wurde nur mit dem Unterschiede verfahren, daß das Rhodiumbromid in reinem Wasser ohne Zusatz von HBr gelöst und die gekuppelten Salzlösungen auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft wurden, um den Rückstand alsdann aus heißem Wasser umzukristallisieren.

1. $[RhBr_5]K_2$.

I. 2 g Rhodiumbromid, in Wasser und einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure gelöst, wurden mit einer Bromkaliumlösung versetzt, die die für 4 Moleküle Bromkalium berechnete Menge enthielt. Nach längerem Stehen wurde diese Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, der in schwarzgrünen Blättchen ausgeschiedene Körper abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und analysiert.

0,1010 g Sbst. 0,0199 g Rh 0,1608 g AgBr.

Ber.: 17,70% Rh; 68,80% Br. Gef.: 19,70% Rh, 67,75% Br.

II. Darstellung wie bei I mit den oben erwähnten allgemeinen Unterschieden.

0,8700 g Sbst. 0,0171 g Rh 0,1394 g AgBr.

Ber.: 17,70% Rh, 68,80% Br. Gef.: 19,65% Rh 68,19% Br.

III. wie II.

0,1006 g: 0,0189 g Rh; 0,1668 g AgBr.

Ber.: 17,70% Rh, 68,80% Br. Gef.: 18,78% Rh; 70,56% Br.

2. $[RhBr_6]Na_3 + 9\,H_2O$.

I. Diesen nach der I. Darstellungsweise nicht erhaltenen Körper gelang es folgendermaßen darzustellen: 2,00 g Rhodiumbromid wurden mit der molekularen Menge Natriumbromidlösung versetzt, nach längerem resultatlosem Stehen auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, mit einigen Tropfen H_2O aufgenommen und aus dieser hochkonzentrierten Lösung der Körper in dunkelroten Kristallen erhalten.

0,2011 g Sbst. 0,0283 g Rh; 0,2733 g AgBr

0,1052 g Sbst. 0,0145 g Rh; 0,1441 g AgBr

Ber.: $[RhBr_6]Na_3 + 9H_2O \cdot 12,66\,\%$ Rh; 58,93

Gef.: 14,07% Rh, 57,84% Br; 13,78% Rh, 58,37% Br.

II. Darstellung wie unter I.

0,0913 g Sbst. 0,0110 g Rh 0,1253 g AgBr

Ber.: $[RhBr_6]Na_3 + 9\,H_2O \cdot 12,66\,\%$ Rh, 58,93% Br.

Gef.: 12,05% Rh, 58,40% Br.

III. Siehe I.

0,0792 g Sbst. 0,0118 g Rh 0,1162 g AgBr

Gef.: 14,90% Rh; 62,49% Br.

Ber.: $[RhBr_6]Na_3 + 9\,H_2O \cdot 12,66\,\%$ Rh, 58,93% Br.

3. $[RhBr_5](NH_4)_2$.

Wiederum wurden 2,00 g Rhodiumbromid in Wasser und einigen Tropfen Bromwasserstoff gelöst, mit einer Ammoniumbromidlösung, die die für 4 Moleküle berechnete Menge enthielt, versetzt, nach längerem Stehen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und der ausfallende schwarze, etwas ins Grünliche gefärbte Körper gewaschen und der Analyse unterworfen.

0,1117 g Subst. 0,0235 g Rh; 0,1829 g AgBr

Ber.: 19,12% Rh; 74,19% Br; 21,04% Rh; 69,68% Br.

II. Darstellung wie unter I, nur mit den im allgemeinen gemachten Änderungen.

0,1022 g Sbst. 0,0209 g Rh 0,1731 g AgBr.

0,1066 g Sbst. 0,0217 g Rh 0,1817 g AgBr.

Ber.: 19,12 % Rh; 74,19 % Br; Gef.: 20,45 % Rh, 72,08 % Br; 20,36 % Rh; 72,53 % Br.

III. Siehe II.

0,1089 g Sbst. 0,0223 g Rh; 0,1826 g AgBr.

Ber.: 19,12 % Rh; 74,19 % Br; Gef.: 20,47 % Rh 71,36 % Br.

4. $[RhBr_5]Cs_2$.

I. Beim Versetzen der Lösung von 2 g Rhodiumbromid in Wasser und Bromwasserstoffsäure mit Caesiumbromid fiel sofort ein schmutzig gelbbraun gefärbter Niederschlag aus. Derselbe ließ sich schlecht filtrieren, da er stark durch das Filter ging, wurde trotzdem gründlichst gewaschen und der Analyse unterworfen:

0,1359 g Sbst. 0,0220 g Rh; 0,1718 g AgBr.

0,1218 g Sbst. 0,0195 g Rh; 0,1521 g AgBr.

Der Körper wurde nochmals mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen.

0,1134 g Sbst. 0,0179 g Rh; 0,1458 g AgBr.

Ber.: 13,40 % Rh, 52,02 % Br. Gef.: 16,19 % Rh, 53,80 % Br; 16,01 % Rh, 53,14 % Br; 15,78 % Rh, 54,72 % Br.

II. Das wiederum sofort ausfallende schmutzig gelbbraune Salz wurde in überschüssigem Wasser auf dem Wasserbade durch längeres Digerieren gelöst. Durch langsames Einengen auf dem Wasserbade gelang es, zu einem prächtig flimmernden, wie bei der I. Darstellungsweise grün gefärbten Produkt zu kommen. Es ließ sich leicht filtrieren, wurde gründlich gewaschen und analysiert:

0,1141 g Sbst. 0,0180 g Rh; 0,1444 g AgBr.

0,1377 g Sbst. 0,0216 g Rh; 0,1755 g AgBr.

Ber.: 13,40 % Rh; 52,02 % Br; Gef.: 15,77 % Rh; 53,86 % Br; 15,68 % Rh; 54,23 % Br.

III. wie II.

0,1038 g Sbst. 0,0165 g Rh, 0,1361 g AgBr.

0,1052 g Sbst. 0,0163 g Rh, 0,1321 g AgBr.

Ber.: 13,40 % Rh; 52,02 % Br. Gef.: 15,90 % Rh, 55,80 % Br; 15,50 % Rh; 53,44 % Br.

5. $[RhBr_5]Rb_2$.

I. Erst nach längerem Stehen der molekularen Mischung beider Komponenten schied sich das gewünschte Salz als schmutzig

brauner Niederschlag aus. Nach dem Abfiltrieren, das wiederum mit Schwierigkeiten verknüpft war, wurde der Körper gründlichst gewaschen und analysiert:

0,1416 g Sbst. 0,0250 g Rh 0,1876 g AgBr.

Ber.: 15,29 % Rh; 59,37 % Br. Gef.: 17,65 % Rh, 56,38 % Br.

II. Genau wie beim Cäsiumsalz wurde der Körper in überschüssigem Wasser gelöst und ebenfalls als prächtig flimmernder, voluminöser, grüner Niederschlag beim Einengen auf dem Wasserbade erhalten, der sich leicht filtrieren und waschen ließ:

0,1025 g Sbst. 0,0180 g Rh, 0,1433 g AgBr

0,1045 g Sbst. 0,0176 g Rh, 0,1416 g AgBr.

Ber.: 15,29 % Rh; 59,37 % Br. Gef.: 17,58 % Rh, 59,50 % Br, 16,84 % Rh, 60,26 % Br.

III. wie II.

0,1025 g Sbst. 0,0183 g Rh. 0,1443 g AgBr.

Ber.: 15,29 % Rh, 59,37 % Br. Gef.: 17,85 % Rh, 59,91 % Br.

Das Atomgewicht des Rhodiums.

Schon 1814 hatte Berzelius[1]) versucht mittels einer kleinen, von Wollaston übersandten Menge Rhodiums das Atomgewicht dieses Metalles zu bestimmen. Im Jahre 1828 wiederholte er die Bestimmung des Atomgewichtes, nachdem er selbst[2]) seine früheren Versuche, als auf unrichtigen Voraussetzungen fußend, als mißlungen bezeichnet hatte. 1825 versuchte Th. Thomson[3]) durch Analyse des von Wollaston bereiteten Natriumsalzes das Atomgewicht des Rhodiums festzustellen. Er fand die Zahl 110,9, die sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen als falsch erwies. Berzelius wählte zu seinen späteren Versuchen das Kaliumpentachlororhodiat und bestimmte durch Reduktion des entwässerten Salzes im Wasserstoffstrome, Ermittlung des Gewichtsverlustes, Ausziehen des Chlorkaliums aus der reduzierten

[1]) Thomsons Ann. of philos. 3, 352; Schw. 22, 317.

[2]) K. Vetensk. Akad. Handl. Bd. 36, S. 21—22. 1828.

[3]) An attempt to etablish the first principles of chemistry, Bd. 1, S. 460. London. 1825.

Masse und Wägung des zurückbleibenden Metallschwammes die Menge des Rhodiums und des an dieses gebundenen Chlors und damit auch jene des Chlorkaliums in dem Doppelsalze. Aus mehreren Bestimmungen dieser Art berechnete Berzelius das Atomgewicht des Rhodiums zu 104,1. Claus[1]) nahm bei seinen Analysen zahlreicher Verbindungen des Rhodiums Rh = 104,14 an, ohne jedoch eine eigentliche Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes vorgenommen zu haben.

Clarke[2]) berechnete das Atomgewicht zu 104,05.

In späterer Zeit hat S. M. Jörgensen gelegentlich einer umfangreichen Untersuchung über Ammoniakbasen[3]) des Rhodiums auch eine vorläufige Bestimmung, wie er sich selbst ausdrückt, dieses Elementes ausgeführt. Er ging nicht, wie die meisten seiner Vorgänger, von einem Chlorosalze aus, sondern wählte das von ihm selbst untersuchte Chloropentamminrhodiumchlorid zu seinen Bestimmungen. Die Gründe, die ihn zu dieser Wahl bestimmten, setzt er selbst, wie folgt, auseinander[4]): „Schon in meinen Untersuchungen über die Ammoniakbasen des Rhodiums habe ich hervorgehoben, daß das Chloropurpureorhodiumchlorid und die entsprechende Bromverbindung durch ihre ungemeine Beständigkeit gegen Reagentien sich mit großer Garantie für Reinheit darstellen lassen, weil ihr Rhodiumgehalt nun auch mit großer Schärfe durch einfaches Glühen zuerst an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure gefunden werden kann, und weil sie außer Rhodium nur Elemente halten, deren Atomgewichte zu den am sichersten festgestellten gehören, so habe ich versucht durch Analyse jener Salze vorläufig das Rhodiumatom zu bestimmen, um so mehr als Bunsen[5]) Zweifel ausgesprochen hat, ob das bisher für chemisch reines Rhodium gehaltene Metall nicht noch erhebliche Mengen Iridium enthalten hat.“ Aus den übereinstimmenden Werten mehrerer Analysen des Chloropentamminrhodiumchlorides und des entsprechenden Bromids glaubt Jörgensen nun sicher annehmen

---

[1]) N. Petersb. akad. Bull., Bd. 2. S. 158.
[2]) Clarke. Phil. M. [5] **12**. 101.
[3]) Journ. prakt. Chemie (N. F.) Bd. **27**. S. 433—489.
[4]) daselbst S. 486.
[5]) Ann. Chem. Pharm. Bd. **146**. S. 266.

zu dürfen, daß die Zahl 103 für das Rhodium der Wahrheit sehr nahe kommt.

Diesen im Jahre 1883 veröffentlichten Bestimmungen schließt sich 1890 eine von Karl Seubert und K. Kobbé[1]) verfaßte Arbeit enge an. Dieselben wählten ebenfalls das Chloropentamminrhodiumchlorid, folgten im allgemeinen den Anordnungen von Jörgensen und bekamen als Resultat ihrer Arbeit die Zahl 102,92, bezogen auf Sauerstoff = 16.

Bei den folgenden Atomgewichtsbestimmungen, die, wie ausdrücklich hervorgehoben werden möge, nur einen vorläufigen Charakter haben, machten wir uns die Erfahrungen von Jörgensen wie von Seubert und Kobbé zu nutze und wählten aus den gleichen Gründen wie jene das Chloropentamminrhodiumchlorid als Ausgangsmaterial zur Atomgewichtsbestimmung.

Analysenmaterial.

Das zu vorstehender Untersuchung ausschließlich verwendete Wasser war auf folgende Weise gereinigt worden. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde in einer großen Flasche etwa eine Woche über reinstem Kalk stehen gelassen und dann in kleinen Portionen aus einer sorgfältigst gereinigten Platinretorte destilliert. Daß hiebei, wie bei allen in dieser Arbeit vorkommenden Destillationen, nur die mittlere Fraktion aufgefangen wurde, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Dieses schon ziemlich reine Material wurde dann mit etwas Alkalipermanganat in der Platinretorte, die mit einem eigens zu diesem Zwecke hergestellten und nur zur Destillation von reinstem Wasser benütztem Kühlrohre aus reinem Quarz verbunden war, zum zweiten Male in kleinen Portionen destilliert. Unmittelbar vor dem Gebrauche wurde dann dieses Wasser noch einer erneuten Destillation unterworfen. Das Kühlrohr aus Quarz wie überhaupt alle zur Atomgewichtsbestimmung benützten Geräte aus Glas und aus Porzellan wurden vor jedesmaliger Benutzung mit Wasser mehrere Tage ausgedämpft; außerdem sind die benützten Porzellan- und Glasgeräte schon jahrelang zu demselben Zwecke in Gebrauch. Das auf die geschilderte Weise gewonnene Wasser ergab mit den verschie-

[1]) Ann. Bd. 260, S. 314—325.

densten Reagentien nicht die mindesten Reaktionen und hinterließ, in größerer Menge verdampft, nicht den geringsten wägbaren Rückstand.

Die zur Verwendung gelangte Salzsäure war — nach verschiedenen anderen Versuchen — in der Weise gewonnen worden, daß wir die reinste, konzentrierte, arsenfreie Salzsäure aus einer mit Salzsäure stundenlang ausgekochten Retorte aus Jenaer Glas destillierten. Das mittlere, bei 110° übergehende Destillat wurde aufgefangen und, da es weder eine Reaktion auf Arsen noch auf Eisen gab, zum Arbeiten verwendet. Natürlich war diese Säure vor dem Gebrauche nochmals durch Destillation gereinigt worden.

Das schließlich zur Verwendung gelangte Ammoniak wurde nach verschiedenen Vorversuchen aus reinem, konzentriertem Ammoniak durch Destillation gewonnen. Das in einer mit Wasser gründlich ausgedämpften Flasche entwickelte Gas wurde durch mehrere Trockenapparate, die Natronkalk enthielten, geleitet und in einer vorgelegten Flasche, die reinstes Wasser enthielt, aufgefangen.

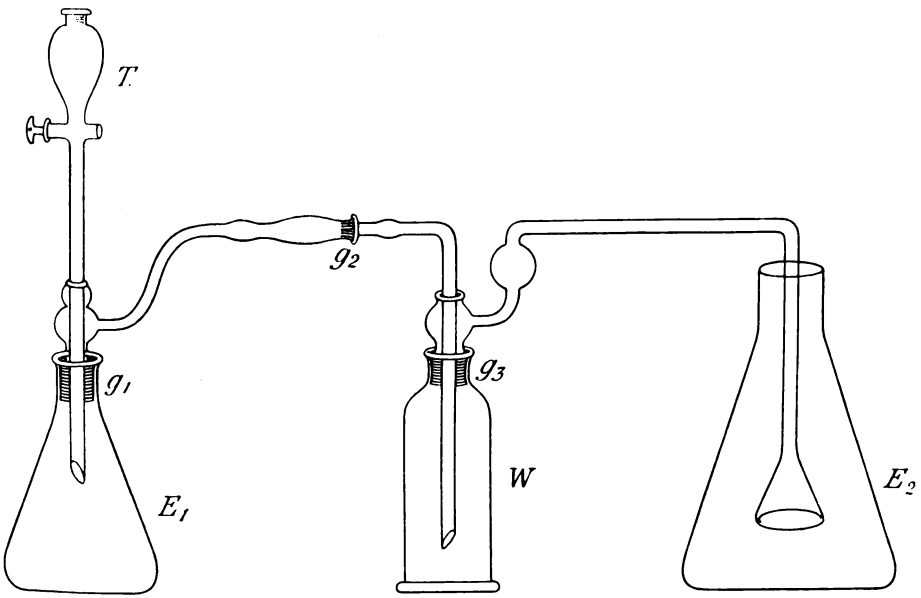
Darstellung des Chloropentamminrhodiumchlorids.

Um das uns von der Firma W. C. Heraeus in Hanau gelieferte chemisch reine Rhodium aufzuschließen, wandten wir die Wöhlersche Methode der Aufschließung mit Chlornatrium im Chlorstrom an. Wir benützten hiebei den eingangs der Arbeit in Figur 1 beschriebenen Apparat und machten hiebei die Beobachtung, daß von den angewandten 32,5 g chemisch reinem Rhodium zirka 8 g ungelöst blieben, wir somit mit einem Verluste von zirka 25 % arbeiteten. Bei einer weiteren Portion Rhodium von 10 g, der wir die bei der ersten Aufschließung restierenden 8 g hinzufügten, belief sich der Betrag des ungelöst zurückbleibenden Rhodiums nur auf 20 %. Wir schrieben dies dem Umstande zu, daß wir bei der zweiten Aufschließung Chlornatrium angewandt hatten, das aus der vorhergehenden Rhodiumsalzlösung durch Chlorwasserstoff ausgefällt war und somit schon aufgeschlossenes Rhodium enthielt, was auch aus seiner prächtigen rosa Farbe ersichtlich war. Von den insgesamt angewandten 42,5 g Rhodium blieben somit im ganzen zirka 4 g ungelöst, so daß der Verlust nur die Höhe von 10 %

erreichte. Das mit der doppelten Menge reinen Chlornatriums innig gemengte Rhodium wurde in ein Schiffchen aus Meißner Porzellan gegeben und dieses im schwer schmelzbarem Glasrohre im Chlorstrom erhitzt, wobei die Temperatur bis zur dunkeln Rotglut gesteigert wurde, bis der Inhalt des Schiffchens geschmolzen erschien. Beim Erkalten des Schiffchens erstarrte die Schmelze zu einem harten Kuchen, der sich leicht aus dem Schiffchen entfernen ließ. Nach ungefähr halbstündigem Erhitzen und Überleiten von Chlor wurde der nach dem Erkalten erstarrte Inhalt des Schiffchens im Achatmörser auf das Feinste zerrieben, wieder eingefüllt und von Neuem der Einwirkung des Chlorstromes und der Hitze ausgesetzt. Dies Verfahren mußte im Durchschnitte 4—5mal wiederholt werden, bis die fast schwarze Schmelze beim Zerreiben ein prächtiges, rosafarbenes Pulver bildete, das sich mit himbeerroter Farbe im Wasser löste. Durch Filtration mittels gehärteter Filter[1]) wurde die Lösung von dem ungelöstem Rhodium befreit und alsdann nach dem von Jörgensen ausgearbeitetem Verfahren weiter bearbeitet. Mittels gasförmigem Chlorwasserstoff wurde das meiste Chlornatrium aus der Lösung gefällt. Hiebei benützten wir den in Figur 2 ersichtlichen Apparat, dessen Hauptvorteil darin bestand, daß die zusammensetzbaren Teile desselben aus vorzüglich schließenden Glasschliffen bestanden und somit keine Verbindungen aus Gummi nötig waren. In einem Erlenmeyerkolben E, der durch einen vorzüglich schließenden Glasschliff g mit einem Tropttrichter T versehen war, wurde durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Salzsäure gasförmiger Chlorwasserstoff dargestellt. Mittels einer Glasröhre wurde der sich entwickelnde Chlorwasserstoff durch den Glasschliff g_2, der zur leichteren Handhabung des Apparates beim Auseinandernehmen angebracht war, in die Waschflasche W geleitet, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt war und ebenfalls durch Glasschliff g_3 verschlossen werden konnte. Von hier gelangte der Chlorwasserstoff schließlich in den die Rhodiumsalzlösung enthaltenden Erlenmeyerkolben, E_2, um hier in einer trichterförmigen Erweiterung, die ein Verstopfen durch ausfal-

[1]) Diese waren vorher mit Salzsäure erschöpfend behandelt worden.

lendes Chlornatrium verhindern soll, zu enden. Nachdem die Lösung unter Abkühlung durch Einstellen in Eiswasser mit gasförmiger Salzsäure gesättigt war, wurde das abgeschiedene durch Rhodium noch rosa gefärbte Chlornatrium abfiltiert. Hiezu benützten wir durch Kochen mit Salzsäure und Ausdämpfen mit Wasser gereinigte Glaswolle, nachdem wir den größeren Teil der Lösung zuvor dekantiert hatten. Die rhodiumhaltige Lösung wurde sodann in einer Porzellanschale zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Nachdem noch einige Male mit



Figur 2.

Ammoniak bis fast zur Trockene eingedampft worden war, wurde die zuletzt erhaltene Salzmasse mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hiebei schied sich das Chloropentamminrhodiumchlorid aus. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem, reinstem Wasser gewaschen und durch Lösen in heißem Wasser und Einfiltrieren in konzentrierte Salzsäure wiederholt gereinigt. Hiebei entstanden bedeutende Verluste an der Ausbeute, da ein

großer Teil des Salzes beim Einfiltrieren in Salzsäure in Lösung blieb und für das reinste Endprodukt somit verloren ging. Je reiner jedoch das Analysenmaterial wurde, desto leichter löste es sich in siedendem Wasser und desto quantitativer fiel es beim Einfiltrieren in konzentrierte Salzsäure aus. Infolge der ebengenannten Umstände benötigten wir große Quantitäten des so kostbaren und auf so mühselige Weise dargestellten reinsten Wassers. In der Folge zeigte sich jedoch, daß eine mindestens dreimalige Reinigung des Produktes auf vorbeschriebene Weise vollkommen genügte, tadellos reinstes Analysenmaterial zur Atomgewichtsbestimmung zu bekommen, und schließlich resultierte denn auch das reine Chlorochlorid von dem von Jörgensen beschriebenem Aussehen als blaßgelbes, einen schwachen Stich ins Grünliche zeigendes, kristallinisches Pulver.

Bestimmung des Atomgewichtes.

Das auf die eben beschriebene Art erhaltene reinste Präparat wurde in eine Platinschale übergeführt, wobei natürlich die am Filter haftengebliebenen Teile nicht berücksichtigt wurden. Die Schale wurde dann in einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator gebracht, wo sie im Vakuum mehrere Tage belassen wurde. Darauf wurde sie im Trockenschranke auf 105° erhitzt, wobei natürlich peinlich darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nie höher steige.

Das auf die geschilderte Weise vorbereitete Präparat wurde nun zur Analyse verwendet.

Nun sollte hier eine Beschreibung der Wagen und Gewichte Platz finden, die uns zur Verfügung standen; allein die Wagen, die auch wir zu dieser Atomgewichtsbestimmung benützten, sind erst kürzlich in den aus dem gleichen Laboratorium erschienenen Abhandlungen so ausführlich beschrieben worden, daß ich füglich nicht wieder darauf einzugehen brauche.

Bei der eigentlichen Analyse des Chlorochlorids konnten wir sowohl die in diesem Laboratorium gemachten Erfahrungen bei den mehrfachen Bestimmungen des Palladiums mit Nutzen anwenden, wie auch die Beobachtungen zu Rate ziehen, die Seubert und Kobbé in ihrer Abhandlung über das Atomgewicht des Rhodiums niedergelegt haben. Wie beim Palladium, so bildete auch bei der Atomgewichtsbestimmung

des Rhodiums die größten Schwierigkeiten der Umstand, daß Rhodium die Eigenschaft besitzt, Wasserstoff zu absorbieren. Mithin lag der Gedanke nahe, die Bestimmung genau in derselben Weise, ja mit dem nämlichen Apparate wie die Atomgewichtsbestimmung des Palladiums auszuführen. Wir verwandten den durch beiliegende Figur 3 veranschaulichten Apparat, dessen Beschreibung der Zweck der folgenden Zeilen sei:

Das im Kipp'schen Apparate entwickelte Gas passiert die drei Waschflaschen a, b, c und tritt von hier in einen kleinen Verbrennungsofen d. Die darin befindliche Verbrennungsröhre ist mit ausgeglühten Kupferspiralen gefüllt. e stellt eine Kugelröhre dar, die mit Palladiumasbest gefüllt ist, f ein Chlorcalciumrohr, das mit dem folgenden Röhrenstück durch einen Schliff verbunden ist, wie überhaupt von hier ab alle Verbindungen durch tadellose Glasschliffe hergestellt sind. Bei g verzweigt sich der Apparat: hier mündet der Kohlensäurestrom ein, der die gleichen Reinigungsapparaturen zu passieren hat wie der Wasserstoffstrom, was in der Figur nicht ausgeführt ist. Durch entsprechende Stellung der Glashähne m_1, m_2, m_3 kann je nach Bedarf ein Wasserstoff bezw. Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet werden. g stellt eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre dar, die mittels eines Schliffes mit h, dem Erhitzungsrohre, verbunden ist. Das Chlorcalciumrohr sowie die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflaschen schließen den Apparat nach hinten ab.

Wasserstoff wurde entwickelt aus chemisch reinem arsenfreiem Zink und mehrfach destillierter und dann mit Wasser verdünnter Schwefelsäure. Das Zink war vorher platiniert worden.

Die Kohlensäure entwickelten wir aus Marmor, den wir durch Auskochen mit Wasser von Luft befreit hatten, und mit reinster, verdünnter Salzsäure.

Diese Gase traten nacheinander durch konzentrierte Kalilauge, — beim Kohlensäureapparate war natürlich statt dieser eine Lösung von Natriumbikarbonat vorgelegt worden, — Kaliumpermanganatlösung und chemisch, reine, konzentrierte Schwefelsäure. In der Verbrennungsröhre sowie durch den Palladiumasbest wurden die letzten Reste von Sauerstoff entfernt, und das so gereinigte Gas wurde nochmals durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

Nach dieser Schilderung des Apparates im allgemeinen mag nun die Beschreibung einer Atomgewichtsbestimmung selbst erfolgen.

Große und breite Porzellanschiffchen aus Meißner Porzellan wurden in Königswasser mehrere Stunden ausgekocht, dann mit Wasser gereinigt und schließlich in reinem Wasser selbst nochmals längere Zeit ausgekocht. Nachdem sie sorgfältigst mit einem seidenem Tuche getrocknet waren, wurden sie je 10 Minuten vor dem Gebläse geglüht, dann nach kurzem Erkalten in die bekannten zu diesem Zwecke dienenden Wägeröhrchen, die mit zwei vorzüglich eingeschliffenen und absolut luftdichten Glasstopfen versehen waren, eingeschoben, 2 Stunden an der Wage stehen gelassen und dann zur Wägung gebracht. Dies wurde so oft wiederholt, bis dreimal hintereinander konstantes Gewicht erreicht wurde. In das so vorbereitete Schiffchen wurden nun circa $1^1/_2$ g des reinsten Chlorochlorids eingetragen und im Trockenschranke bei 105° 2 Stunden lang erhitzt. Nach abermaligem, zweistündigem Stehen im Wägezimmer wurde das Schiffchen, diesmal mit Substanz, gewogen und diese Operation so lange fortgesetzt, bis konstantes Gewicht erreicht wurde. Das Schiffchen wurde nun vorsichtig in das Glasrohr h übergeführt, die Apparate luftdicht verbunden und, nachdem zuvor durch Kohlensäure zur Vermeidung von Knallgas alle Luft verdrängt worden war, ein langsamer Wasserstoffstrom hindurchgeleitet.

Jörgensen hat bei seinen Versuchen die Erfahrung gemacht, daß die Reduktion des Salzes nicht ohne Stäuben vor sich geht, und hat, um Verlusten vorzubeugen, das Salz in Filtrierpapier eingewickelt abgewogen, erst in Luft, dann in Wasserstoff geglüht und nach beendetem Versuche die entsprechende Menge Filterasche von dem Gewichte des Metalls in Abzug gebracht. Seubert und Kobbé haben aber gezeigt, daß das Stäuben vollständig vermieden werden kann, wenn man die betreffenden Verbindungen, seien sie durch langsame Kristallisation abgeschieden oder aus Lösungen gefällt, vorher im Achatmörser möglichst fein zerreibt. In der Tat konnten auch wir durch Befolgung dieses Ratschlages Verlusten vorbeugen, doch können wir noch die Erfahrung hinzufügen, daß man sich am sichersten vor Verlusten schützt, wenn man die

Reduktion nur in einem ganz langsamen Wasserstoffstrome oder gar nur in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich gehen läßt, obwohl im letzteren Fall der weitere Übelstand eintritt, daß das sich bildende Chlorammonium fortwährend zurücksublimiert.

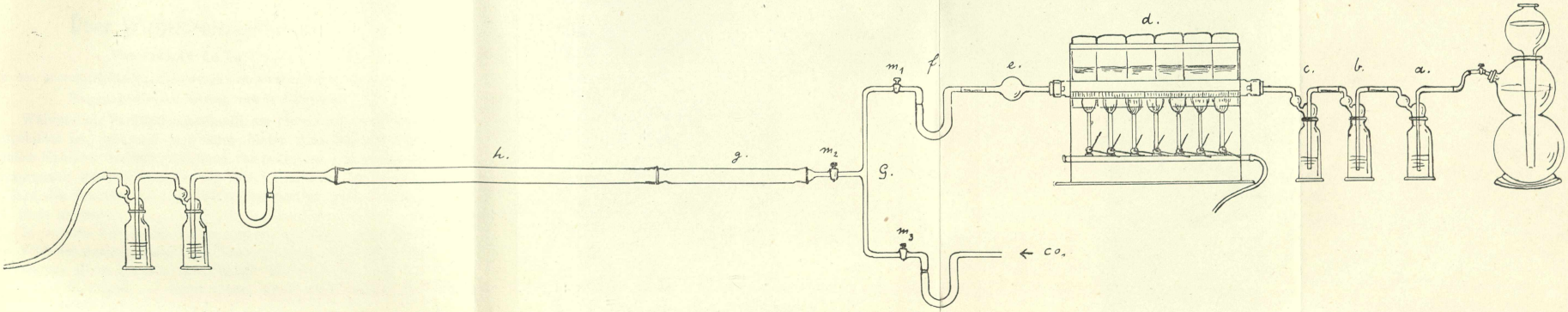
Wir wählten also den Mittelweg und gingen so vor, daß wir in einem ganz schwachen Wasserstoffstrome das Rohr ungefähr 2 Finger breit von der Stelle, an der sich das Schiffchen befand, mit einem Mikrobrenner schwach zu erwärmen begannen und durch fächelndes Erhitzen die Zersetzung des Chlorochlorids allmählich herbeiführten. Die Zersetzung geht äußerst ruhig vor sich, doch muß man darauf achten, mit dem Brenner stets einen Zentimeter von der Stelle entfernt zu bleiben, an der eben die Reduktion vor sich geht. Das Chlorammonium verflüchtigt sich langsam, indem es sich teils auf dem zersetzten Salze niederschlägt, teils an der Röhre haften bleibt. Der Prozeß geht so langsam vor sich, daß wir zur erstmaligen Reduktion des Schiffchens stets volle 3—4 Stunden benötigten. Eine weitere Schwierigkeit bestand nun darin die letzten Reste des Chlorammonium aus dem Rhodiumschwamm zu vertreiben und ein Zurücksublimieren zu vermeiden. Wir erreichten dies dadurch, daß wir, nachdem das Salz vollständig zersetzt war, einen stärkeren Wasserstoffstrom durch die Röhre streichen ließen und durch Erhöhung der Temperatur mittels eines Teklubrenners mit Schwalbenschwanzaufsatze, beginnend am Ende des mit Phosporpentoxyd beschickten Rohrs, dafür Sorge trugen, daß ein Zurücksublimieren des Chlorammoniums zur Unmöglichkeit wurde. Auf diese Weise trieben wir zugleich das Chlorammonium ein gutes Stück über das Schiffchen hinaus, so daß beim späteren Herausnehmen des Schiffchens kein Chlorammonium mehr an demselben haften bleiben konnte. War dies erreicht, so ließen wir die Temperatur der Röhre auf ungefähr 200° abkühlen, schalteten den Wasserstoffstrom aus und leiteten Kohlensäure durch die Röhre durch Schließen von m_1 und Öffnen von m_3. Dies hatte den Zweck, einerseits die Absorption von Wasserstoff durch Rhodium zu verhindern, andrerseits der beim unmittelbaren Verbringen des feinverteilten Rhodiums aus der Wasserstoffatmosphäre in die Luft infolge seiner kalalytischen Eigenschaften erfolgenden Bildung eines Beschlags von Wasser

vorzubeugen. Wie das mit Wasserstoff beladene Palladium, im Kohlensäurestrom schwach über 150° erwärmt, die gesamte Menge des Wasserstoffs, ohne von der Kohlensäure irgendwie angegriffen zu werden, abgibt, so konnte auch im vorliegenden Falle durch die gleiche Behandlung bewirkt werden, daß das nach der Reduktion im Schiffchen als zusammenhängendes lockeres Stäbchen von hellgrauer Farbe zurückbleibende Metall nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom und Vertreiben der Kohlensäure durch reine, trockene Luft absolut rein und frei von irgend welchen Gasen war. Nachdem so das Schiffchen im Kohlensäurestrome nochmals erhitzt worden war, wurde zum Erkalten eine Stunde lang Kohlensäure durch die Röhre geleitet, dann die Kohlensäure durch reine, trockene Luft vertrieben, das Schiffchen aus der Röhre in das luftdicht verschlossene Wägeröhrchen übergeführt, zwei Stunden im Wägezimmer belassen und schließlich gewogen. Dieser Prozeß des Erhitzens im Wasserstoff- bezw. Kohlensäurestrom wurde so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war, was zumeist schon mit der 3. und 4. Wägung erreicht wurde.

Schließlich wurde das Schiffchen mit der reduzierten Substanz im Sprengelschen Vakuum erhitzt, ohne daß das Gewicht sich verändert hätte.

Nachdem nun alles, was zur Beurteilung der von uns gewählten analytischen Methode von Wichtigkeit ist, in kurzen Zügen mitgeteilt worden ist, folgen die gefundenen Werte, auf deren Diskussion wir uns jedoch nicht eher einlassen möchten, bis weitere Untersuchungen, die im hiesigen Laboratorium im Gange sind, die Frage endgültig entscheiden.

Nr.	Angewandte Substanz in g	Gefunden Rhodium in g	Verlust $= (NH_3)_5Cl_3$ in g	Gefunden % Rh.	Atomgewicht
1	1,60574	0,56124	1,04450	34,951	102,906
2	1,67310	0,58492	1,08818	34,960	102,943
3	1,30182	0,45507	0,84675	34,956	102,925
	4,58066	1,60123	2,97943	Mittel 34,956	Mittel 102,92



Figur 3.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: 39

Autor(en)/Author(s): Hüttlinger Alfred

Artikel/Article: Studien über das Rhodium. Das Atomgewicht des Rhodiums. 1-50