

Das Atomgewicht des Rhodiums

Von Hans Dittmar.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Das Atomgewicht des Rhodiums ist auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Gutbier in letzter Zeit (1907) von A. Hüttlinger¹⁾ im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen neu bestimmt worden. Zu diesen Untersuchungen diente das so leicht darstellbare Chloropentamminrhodiumchlorid, das von Gutbier in Gemeinschaft mit Hüttlinger im Zustande größter Reinheit gewonnen und mit sehr befriedigendem Erfolge analysiert werden konnte. Zur Bestätigung des von den genannten Forschern erhaltenen Resultats schien es Herrn Professor Dr. A. Gutbier wünschenswert, noch weitere Analysen der Chlorverbindung, mit denen ich beauftragt wurde, auszuführen und noch eine andere Rhodiumverbindung zur Atomgewichtsbestimmung heranzuziehen. Die Wahl fiel auf das analoge Bromopentamminrhodiumbromid, und Herrn K. Renz²⁾ wurde die Aufgabe zu teil, diese Verbindung darzustellen und zu analysieren.

Ehe ich auf die Beschreibung meiner Untersuchung eingehe, möge es mir gestattet sein, kurz über die bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Rhodiums zu berichten.

Geschichtliches.

Schon 1814 hatte Berzelius³⁾ versucht, mittels einer kleinen, ihm von Wollaston übersandten Menge Rhodium das Atomgewicht dieses Metalls zu bestimmen. Der Versuch war jedoch, wie er⁴⁾ selbst später erläuterte, als auf unrichtige Voraussetzung fußend, mißglückt.

¹⁾ Inaug.-Diss. Erlangen 1907.

²⁾ Inaug.-Diss. Erlangen 1909.

³⁾ Ann. phil. 3 (1814), 352; Schw. 22 (1814), 317.

⁴⁾ K. Vetensk. Akad. Handl. 36 (1828), 21; Pogg. Ann. 13 (1828), 435.

1825 ermittelte Thomson¹⁾ u. a. aus dem von Wollaston bereiteten Natriumhexachlororhodiats das Atomgewicht des Rhodiums zu 110,9. Die Arbeit Thomsons hält heute natürlich keiner Kritik mehr Stand.

1828 wiederholte Berzelius²⁾ seine älteren Bestimmungen und fand bei der Analyse des Kaliumpentachlororhodiats als Mittel von zwei Analysen die Zahl 104,36.

Bei zahlreichen Analysen von Rhodiumsalzen setzt Claus³⁾ das Verbindungsgewicht des Rhodiums zu 104,4, ohne jedoch über eine Atomgewichtsbestimmung berichtet zu haben.

1883 bestimmte Jörgensen⁴⁾ in einer vorläufigen Untersuchung das Atomgewicht aus Analysen von Chloropentamminrhodiumchlorid zu 103,06 und von Bromopentamminrhodiumbromid zu 103,01, indem er $H = 1,0023$, $N = 14,092$ und $Cl = 35,451$ setzte.

Seubert und Kobbé⁵⁾ verwandten in einer ausgezeichneten Arbeit, die sie 1890 publizierten, ebenfalls Chloropentamminrhodiumchlorid und ermittelten das Atomgewicht zu 102,73, unter der Annahme, daß $H = 1,00$ ist.

A. Hüttlinger⁶⁾ führte endlich im vorvergangenen Semester im Erlanger Laboratorium auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. Gutbier vorläufige Bestimmungen aus und erhielt durch Zersetzung des Chloropentamminrhodiumchlorids als Mittel die Zahl 102,92, für $O = 16,00$.

Die Mittelwerte der letzten 3 Bestimmungen⁷⁾ auf die neuen Atomgewichte

Sauerstoff	= 16,00
Stickstoff	= 14,01
Wasserstoff	= 1,008
Chlor	= 35,46
Brom	= 79,92

umgerechnet, ergeben folgendes:

¹⁾ An attempt to establish the first principles of chemistry 1 (1825), 460.

²⁾ K. Vetensk. Akad. Handl. 36 (1828), 21.

³⁾ Bull. Acad. Petersb. 2 (1860), 158.

⁴⁾ J. prakt. Chem. [2] 27 (1883), 433 ff.

⁵⁾ Lieb. Ann. 260 (1890), 314.

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Die Untersuchungen von Berzelius und von Thomson beanspruchen heute nur noch historisches Interesse.

		Angew. Substanz g	Rhodium g	Atom- gew.	Bemerk.
Jörgensen 1883 .	Rh(NH ₃) ₅ Cl ₃	8,5667	2,9969	103,07	4 Bestim.
„ „	Rh(NH ₃) ₅ Br ₃	1,2736	0,3065	102,98	1 „
Seubert u. Kobbé 1890	Rh(NH ₃) ₅ Cl ₃	19,0455	6,6575	102,94	10 „
A. Gutbier u. A. Hüttlinger 1907	„	4,58066	1,60123	102,94	3 „

Auf die Resultate, die Herr K. Renz kurz vor Drucklegung meiner Arbeit in seiner Dissertation mitgeteilt hat, werde ich später noch zurückkommen.

Reindarstellung der Reagentien.

Das zu der vorliegenden Untersuchung in großen Mengen benötigte Wasser wurde auf folgende Weise gewonnen:

Das vom Laboratorium gelieferte destillierte Wasser ließ man zunächst ungefähr zwei Wochen lang in einer geräumigen, diesen Zwecken seit Jahren ausschließlich dienenden Flasche unter häufigem Umschütteln über reinstem Kalk¹⁾ stehen und destillierte es dann in kleinen Portionen aus einer Platinretorte unter Verwendung eines Kühlers aus chemisch reinem Zinn fraktioniert ab. Daß alle zur Verwendung gelangenden Gefäße, Apparate, Kühler u. s. w., trotzdem sie seit Jahren im Erlanger Laboratorium ausschließlich den Zwecken der Atomgewichtsbestimmungen dienten, erneut und ständig gereinigt und ausgedämpft wurden, braucht kaum erwähnt zu werden. Der Mittellauf wurde weiter mit alkalischem Kaliumpermanganat und dann mit primärem Kaliumsulfat fraktioniert destilliert. Man sammelte den schließlich erhaltenen Mittellauf in braunen, schon seit mehreren Jahren zu diesem Zwecke gebrauchten, erneut sorgfältig ausgedämpften Flaschen und destillierte kurz vor dem Gebrauche die nötige Menge aus der Platinretorte unter Verwendung des Quarzkühlers ab. Das Wasser erwies sich, wie eingehende Untersuchungen qualitativer und quantitativer Art

¹⁾ Präparat von C. A. F. Kahlbaum-Berlin.

sowie von Herrn Dr. F. Falco freundlichst ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, als äußerst rein.

Die reinste Salzsäure des Handels wurde aus einer Platinretorte dreimal fraktioniert destilliert. Das zu den Untersuchungen benutzte Material hinterließ beim Verdampfen von größeren Mengen in offenen Schalen keinen wägbaren Rückstand und war, wie spezielle sorgfältige Versuche lehrten, absolut frei von Eisen und von Arsen.

Die Reindarstellung des Ammoniaks erfolgte so, daß das reinste konzentrierte Ammoniakwasser des Handels erhitzt wurde. Man ließ das zuerst entwickelte Gas entweichen und leitete das dann aufzufangende durch mehrere hohe Trockentürme in das reinste, durch Eis gekühlte Wasser, das sich in einer Platinflasche befand. Es ist selbstverständlich peinlichst vermieden worden, daß ammoniakalische Flüssigkeiten mit Glas in Berührung kamen.

Das chemisch reine Natriumchlorid stammte noch von der Untersuchung Hüttlingers; es war bei dessen Arbeit bereits zur Darstellung des Analysenmaterials verwendet worden, enthielt geringe Mengen von bereits aufgeschlossenem Rhodium und erleichterte daher auch mir die Bereitung meiner Analysensubstanz.

Die verwendeten Filter — ausschließlich gehärtete — wurden vor dem Gebrauch ebenfalls einer gründlichen Reinigung unterworfen. Sie wurden zuerst mit der Flüssigkeit, mit der sie später in Berührung kamen, erschöpfend behandelt, dann mit dem reinen Wasser quantitativ ausgewaschen und schließlich unter diesem bis zum Gebrauch aufbewahrt. Vor der Verwendung wurden sie dann jedesmal — je nach der zu filtrierenden Flüssigkeit — mit der Salzsäure oder reinstem Wasser gewaschen.

Reindarstellung des Analysenmaterials.

Das metallische Rhodium ¹⁾ wurde mit der doppelten Ge-

¹⁾ Zu der vorliegenden Untersuchung diente dasselbe metallische Rhodium, wie es A. Hüttlinger verwendet hatte. Es war bereits einmal über Chloropentamminrhodiumchlorid gereinigt worden und von mir regeneriert. Herr Prof. Dr. A. Gutbier wird, nach einer Privatmitteilung, über den Reinheitsgrad des von W. C. Heraeus in Hanau für unsere Untersuchungen besonders dargestellten Rhodiums an anderer Stelle ausführlicher berichten.

wichtsmenge des reinsten Natriumchlorids durch Verreiben im Achatmörser aufs innigste vermischt. Je 4 g der Mischung, in ein großes Porzellanschiffchen gefüllt, wurden im schwer schmelzbaren Glasrohre im Chlorstrom mittelst eines großen Teklubrenners mit Schwalbenschwanz ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, bis der ganze Inhalt des Schiffchens geschmolzen war. Nach dem Erkalten wurde das nun schwarzrot gefärbte, steinharte Produkt im Achatmörser zu einem feinen Pulver verrieben und wieder $\frac{1}{2}$ Stunde im Chlorstrom bis zum Schmelzen erhitzt. Diese Operation mußte durchschnittlich vier- bis fünfmal wiederholt werden, bis die erkaltete, fast schwarz aussehende Schmelze beim Zerreiben im Achatmörser ein prächtig rosa gefärbtes Pulver lieferte und sich mit schön himbeerroter Farbe im Wasser löste¹⁾.

Bei diesen Versuchen blieben z. B. bei einer angewandten Menge von 42,5 g Rhodium etwa 4 g ungelöst, demgemäß wurden 90% aufgeschlossen. Diese Zahl stimmt mit der von Seubert und Kobbé²⁾ erhaltenen ziemlich überein. Freilich wurde die gute Ausbeute dadurch erhalten, daß das Rhodium in zwei Portionen aufgeschlossen und beim zweiten Male die ursprünglich ungelöst gebliebene Menge wieder mitangewandt wurde. Die bei beiden Portionen erhaltenen Zahlen stellen sich, wie folgt:

	Angewandtes Rhodium	Ungelöstes Rhodium	% ungelöstes Rhodium
1	32,5 g	7,7 g	23,69
2	17,7 g	3,4 g	19,21
1 und 2	42,5 g	3,4 g	8,00

Beim Aufschließen verflüchtigen sich Spuren von Rhodium. In der Waschflasche, die zur Absorption des überschüssigen Chlors mit Natronlauge gefüllt war, zeigte sich nach zwei- bis dreimaliger Benützung und mehrtägigen Stehen der Lösung eine rote Farbe, die allmählig in smaragdgrün bis blau überging. Dieser Farbenwechsel wiederholte sich immer wieder, ohne daß es zunächst gelungen wäre, die Ursache desselben festzustellen.

¹⁾ Betr. eingehender Schilderung dieses Prozesses verweise ich auf die Arbeit von Hüttlinger.

²⁾ l. c.

Durch äußerst sorgfältige Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß die Färbung von Rhodium herrührt; die Lösung nahm nach längerem Kochen mit reduzierenden Mitteln, selbst Alkohol, zunächst die Farbe von kolloidalem Rhodium an und wurde schließlich auch unter Abscheidung von Rhodium — dieses wurde einwandfrei nachgewiesen — entfärbt. Es scheint dies die schon von älteren Forschern erwähnte Färbung des sogen. „Perrhodats“ zu sein¹⁾.

Die Tatsache, daß die Schmelze sich nach dem Pulvern mit rein himbeerroter Farbe im Wasser löste, muß als Beweis für die Reinheit des angewandten Materials gelten, da nach Seubert und Kobbé²⁾ die Lösung mehr braunrot ist, wenn sie Iridium enthält, rein himbeerrot hingegen, wenn sie frei von letzterem Metall ist.

Man befreite die Lösung durch Filtration von dem nicht aufgeschlossenen Rhodium und schied das im Filtrate enthaltene Natriumchlorid durch gasförmigen Chlorwasserstoff aus.

Das klare Filtrat wurde genau nach der von A. Hüttlinger gegebenen Vorschrift unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und von dem durch etwas Rhodium rosa gefärbten Natriumchlorid durch Filtration mittels sorgfältig gereinigter Glaswolle befreit.

Das zurückbleibende mit Rhodium vermischte Natriumchlorid wurde für sich auf dem Filter in Wasser gelöst, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, im Trockenschrank vollständig getrocknet und fein zerrieben im Exsikkator aufbewahrt; es fand beim Aufschließen der übrigen Portionen wieder Verwendung. Der hierbei übrig bleibende Rest wurde in später zu beschreibender Weise regeneriert. Zwei Analysen ergaben folgende Resultate:

	Angewandte Substanz	Rhodium	% Rhodium	Fällungsmittel
1	1,0265 g	0,0493 g	4,80	Hydrazinsulfat
2	1,0846 g	0,0526 g	4,85	Ameisensäure

¹⁾ Vgl. Alvarez, Ch. Cbl. 1905, I, 1738.

²⁾ l. c.

Die hierbei angewandten Analysenmethoden werden in dem Abschnitt über Wiedergewinnung des Rhodiums aus den Analysenrückständen beschrieben werden.

Das von Natriumchlorid größtenteils befreite Filtrat wurde zur Entfernung des überschüssigen Chlorwasserstoffs in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, worauf man den Rückstand mit wenig Wasser aufnahm und in einer Platinschale mit Ammoniak im Überschuß versetzte. Nachdem die Masse noch einige Male mit Ammoniak abgeraucht und bis fast zur Trockne gebracht worden war, wurde sie mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Chloropentamminrhodiumchlorid ausschied. Das Salz wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem, reinsten Wasser gewaschen, in kleinen Portionen in heißem Wasser gelöst und in konzentrierte Salzsäure einfiltriert, wobei der größte Teil des Salzes wieder ausfiel. Man filtrierte ab, wusch den Niederschlag erschöpfend mit Wasser aus, löste ihn abermals und schied ihn wieder durch Salzsäure aus. Diese Operation des Umkristallisierens durch Lösen und Einfiltrieren, in Salzsäure sowie Auswaschen des Salzes wurde nun noch achtmal wiederholt.

Schließlich wurde das sorgfältig ausgewaschene Salz, das nun eine blaßgelbe Farbe mit einem ganz schwachen Stich ins Grünliche zeigte, zunächst von dem Filter in eine gewogene Platinschale übergeführt¹⁾ und im Exsikkator über Phosphor-pentoxyd getrocknet; dann wurde die Platinschale längere Zeit im Porzellantrockenschranke auf genau 100° erhitzt²⁾. Hierauf wurde das schon an sich feine Kristallpulver nach dem Erkalten in der Platinschale mit einem Achatpistill oftmals fein zerrieben, nochmals im Trockenschrank getrocknet und schließlich in einem Phosphor-pentoxydexsikkator aufbewahrt.

Die Ausbeute, die auf die eben beschriebene Art und Weise erhalten wurde, war natürlich infolge der vielen Verluste durch Waschen, Umkristallisieren u. s. w. außerordentlich gering. Bei einem Ausgangsmaterial von 42,5 g Rhodium sollten theoretisch

¹⁾ Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß die am Filter selbst haftenden Teile des Niederschlags nicht berücksichtigt wurden.

²⁾ Diese Temperatur wurde nicht überschritten.

121,52 g Chloropentamminrhodiumchlorid erhalten werden, während nur 24,3 g am Schlusse zur Verfügung standen; dies entspricht einer Ausbeute von genau 20% der berechneten. Für die Reinheit eines derartigen Materials kann dann aber allerdings jede Garantie übernommen werden¹⁾.

Bestimmung des Atomgewichts.

Der Apparat (Fig. 1), der zur Reduktion des Chloropentamminrhodiumchlorids verwendet wurde, war folgendermaßen konstruiert: Der zur Reduktion dienende Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparate (K_1) erzeugt. Zur Verwendung gelangte dabei reinstes granuliertes, arsenfreies, platinirtes Zink und mit destilliertem Wasser verdünnte reinste Schwefelsäure, die noch von der von A. Gutbier und R. L. Janssen²⁾ ausgeführten Neubestimmung des Atomgewichts von Wismut zur Verfügung stand. Zur gleichmäßigen Entwicklung und zur Erzielung eines genügenden Druckes wurde auf den Apparat noch ein Druckregulator aufgesetzt. Der entwickelte Wasserstoff wurde in einer Waschflasche, die mit reiner Natronlauge (W_1) gefüllt war, gewaschen. Von dieser Waschflasche führte ein Glashahn (Q_1) zu einer mit Kaliumpermanganatlösung gefüllten Flasche (W_2). In dieselbe Waschflasche mündete ebenfalls nach Zwischenschaltung eines Glashahnes (Q_2) das Zuleitungsrohr vom Kohlendioxydentwicklungsapparat (K_2). Kohlendioxyd wurde mittelst reinsten verdünnter Salzsäure aus ausgekochten, reinsten Marmorabfällen entwickelt. Gewaschen wurde das Gas in einer mit Natriumbikarbonat beschickten Waschflasche (W_3). Wenn die Gase die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche (W_4) passiert hatten, gelangten sie zunächst zur Entfernung des Sauerstoffes in ein mit Kupferspiralen gefülltes Verbrennungsrohr (R), das in einem kleinen Verbrennungsofen zur Rotglut erhitzt wurde. Um den letzten etwa noch vorhandenen Sauerstoffrest unschädlich zu machen, wurden die Gase noch durch eine mit Palladiumasbest gefüllte Kugelhöhre (P) geleitet. Von

¹⁾ Herr Professor Dr. A. Gutbier hat sich vorbehalten, über die Reindarstellung des Analysenmaterials an anderer Stelle eingehend zu berichten; infolgedessen beschränke ich mich auf obige kurze Angaben.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 78 (1908), 421.

hier aus gelangten sie dann vollständig getrocknet durch ein Chlorcalciumrohr (C_1) in ein mit Schliff und Hahn (H_1) versehenes Rohr. Von hier ab waren überhaupt alle Verbindungen durch sorgfältig eingeriebene Schiffe hergestellt, um jede Verunreinigung und Diffusion der Gase durch Gummistopfen auszuschließen. Dieses Rohr war zunächst mittelst eines Schliffes mit einer mit sorgfältig gereinigtem Phosphorpentoxyd gefüllten Röhre (T) in Verbindung gesetzt. An diese schloß sich ebenfalls mittelst eines Schliffes das aus schwer schmelzbarem Glase hergestellte mindestens 50 cm lange Reduktionsrohr (Re). Am andern Ende desselben befand sich wieder ein Schliff, von dem aus ein Zwischenstück mit Hahn (H_2) in ein Chlorcalciumrohr (C_2) eingeschliffen war. Von diesem aus mußte der Gasstrom noch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure (W_5 und W_6) gefüllte Waschflaschen passieren, um schließlich durch eine Glasröhre in den Abzug zu gelangen.

Wage und Gewichte.

Zur Ausführung aller Wägungen diente die von W. Spöerhase für das Erlanger Laboratorium angefertigte Wage, deren Einrichtung in den unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Gutbier publizierten Arbeiten bereits öfters geschildert worden ist. Ich kann füglich darauf verzichten, hier nochmals eine Beschreibung des Instrumentes oder der Gewichte bezw. des Wägeverfahrens zu geben.

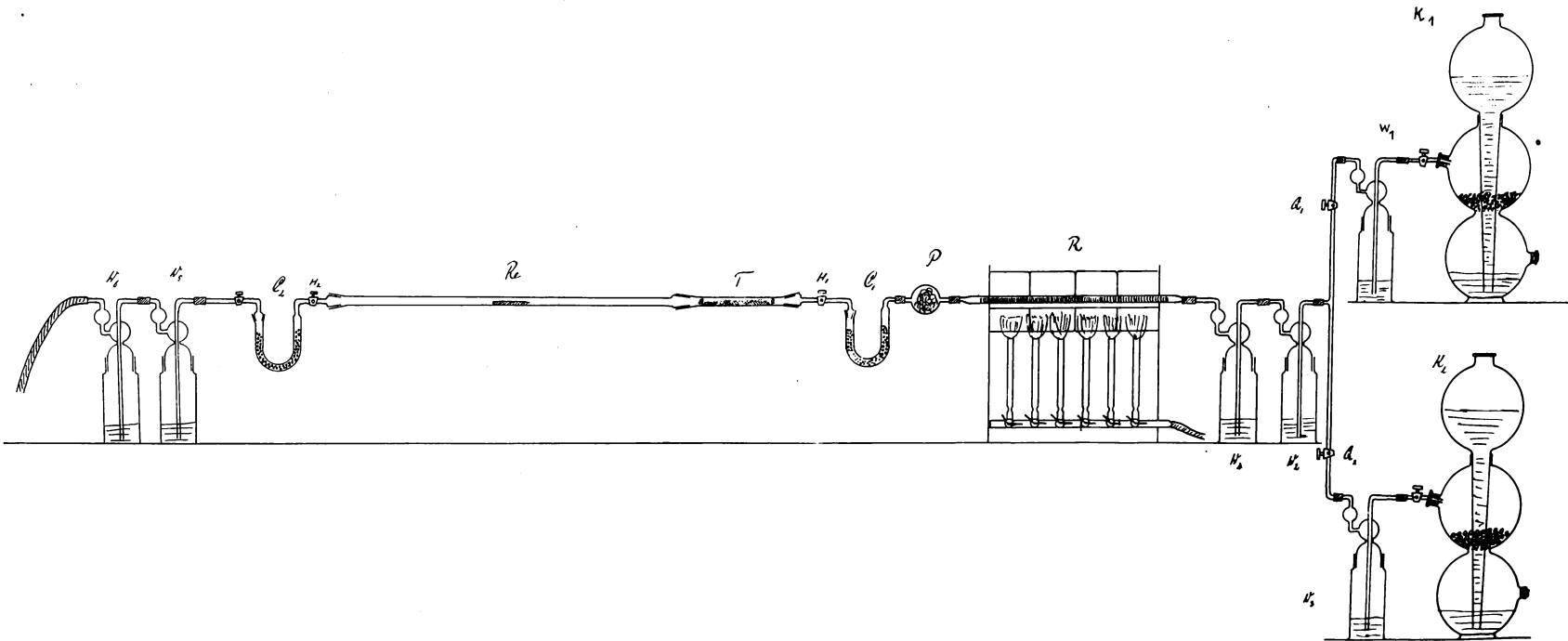
Gang einer Analyse.

Lange, breite und tiefe Schiffchen aus bestem Meißener Porzellan, in denen die Reduktion vorgenommen wurde, waren zunächst längere Zeit mit Königswasser und darauf in mehrfach gewechseltem destillierten Wasser ebenfalls ausgekocht worden. Nach dem Abtrocknen mittelst eines Seidentuches wurden sie zunächst im Porzellantrockenschranke auf etwa 120° erhitzt und dann in Wägeröhrchen, die sich auf einem Glasgestelle befanden und an beiden Enden aufs sorgfältigste eingeschlifene absolut dicht schließende Glasstopfen trugen, gebracht.





Figur 1.





Nach dem Trocknen wurden die Schiffchen, die nur mittelst einer Zange mit Platinspitzen berührt und gehalten wurden, in der vollen Flamme eines Gebläses etwa acht Stunden lang geglüht. Ehe nicht dreimal Gewichtskonstanz erwiesen war, wurde mit dem Ausglühen nicht aufgehört. Zwischen jeder Wägung wurden die Schiffchen ausgeglüht und dann drei Stunden neben der Wage stehen lassen. War die Gewichtskonstanz erreicht, was manchmal schon nach drei bis vier, oft aber auch erst nach sechzehn Wägungen eintrat, so wurde das fein gepulverte Chloropentamminrhodiumchlorid mittelst eines vorher ausgeglühten Platinspatels eingefüllt. Dabei wurde ein Kunstgriff gebraucht, der jedoch erst später erörtert werden soll.

Die gefüllten Schiffchen wurden nun zunächst einen Tag lang im Porzellantrockenschranke mit Thermoregulator auf 100° erhitzt. Der Trockenschrank selbst befand sich in einem Raume, in dem sonst nicht gearbeitet wurde, so daß keinerlei schädliche Gase an die Substanz gelangen konnten. Am nächsten Tage wurde die Substanz wiederum zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, drei Stunden neben der Wage erkalten lassen und dann gewogen. Nach der zweiten Wägung, der wiederum ein zwei-stündiges Erhitzen vorausging, zeigte sich oft eine Gewichtsabnahme von bis zu 3 mg, die wohl auf Abgabe mechanisch gebundenen Wassers zurückzuführen sein dürfte.

Die Substanz wurde wieder so lange auf 100° erhitzt, bis schließlich nach dreimaliger Wägung Gewichtskonstanz erreicht war.

Nun konnte die Reduktion beginnen. Zuerst wurde der ganze Apparat (vgl. Fig. 1) mit Wasserstoff gefüllt und dann der Verbrennungsofen angezündet. Inzwischen war das Schiffchen in das Reduktionsrohr (Re) mittelst eines Glasstabes mit Platinhaken direkt aus dem Wägeröhrchen gezogen worden. Nachdem die Kupferspiralen im Verbrennungsofen genügend erhitzt waren, und nachdem man sich überzeugt hatte, daß alle Luft aus dem Apparat verdrängt war, begann das Erhitzen, das mit größter Sorgfalt so geregelt wurde, daß die Zersetzung der Substanz ausschließlich durch den heißen Gasstrom und äußerst langsam erfolgte.

Um gleichzeitig ein Zurücksublimentieren des gebildeten Ammoniumchlorids zu verhüten, wurde das Rohr unter Durch-

leiten eines sehr schwachen Wasserstoffstroms ungefähr zwei Finger breit vor der Stelle, an der sich das mit Substanz gefüllte Schiffchen befand, zunächst mit einem Mikrobrenner schwach erwärmt, bis die Zersetzung des Analysenmaterials eingeleitet war und nun durch langsames und vorsichtiges Vorwärtsrücken mit einem zweiten Mikrobrenner ganz allmählich vollständig herbeigeführt werden konnte.

Die Zersetzung der Substanz geht außerordentlich ruhig vor sich, vorausgesetzt, daß man — worauf nicht peinlich und sorgfältig genug geachtet werden kann — mit dem Mikrobrenner stets mindestens einen Zentimeter von der Stelle entfernt bleibt, an der die Reduktion eben vor sich geht. Hauptbedingung ist selbstverständlich, daß das Analysenmaterial vorher im Achatmörser zu einem möglichst feinen Pulver mehrfach zerrieben worden ist.

Das gebildete schneeweiße Ammoniumchlorid setzt sich dabei an der obern Seite des Rohres, auf dem Rhodium und der noch unzersetzten Substanz sowie am hintern Ende des Rohres fest. Um das auf der obern Rohrseite festsetzende Ammoniumchlorid zu vertreiben, wurde diese ebenfalls mit einem dritten Mikrobrenner — die Brenner wurden stets in fächernder Bewegung gehalten — bis zur Sublimation des Ammoniumchlorids erhitzt. Allmählich wurde mit sämtlichen Brennern vorgerückt, so daß am Schlusse der Zersetzung der erste unter der ersten Hälfte des Schiffchens stand. Um das Ammoniumchlorid, das relativ fest an und in dem Rhodium haftet, vollständig zu vertreiben, wurde der Gasstrom schließlich verstärkt und eine allerdings nur wenig erhöhte Temperatur angewendet. Ich verfuhr hier genau so, wie K. Renz es jüngst in seiner Dissertation beschrieben hat.

Bei der Reduktion des Chloropentamminrhodiumchlorids zeigte es sich, daß ein Zerstäuben der Substanz auch durch feinstes Pulverisieren und durch sorgfältigstes und langsamstes Erhitzen nur sehr schwer vermieden werden konnte. Dies führte beim ersten Versuch zu der Beobachtung, daß besonders nach Beendigung der Zersetzung leicht kleine Rhodiumpartikelchen aus dem hinteren Ende des Schiffchens durch den Wasserstoffstrom, der, um ein Zurücksublimentieren des Ammoniumchlorids nach Möglichkeit zu verhindern, etwas verstärkt werden

mußte, mitgenommen und über den Rand des Schiffchens geworfen hätten werden können, so daß die ganze Atomgewichtsbestimmung nach dieser Methode fast in Frage gestellt worden wäre.

Durch einen einfachen Kunstgriff beim Füllen des Schiffchens gelang es jedoch, diese beiden Übelstände zu beseitigen. Anstatt nämlich das Schiffchen gleichmäßig hoch und bis zum hinteren Ende vollständig mit Substanz zu beladen, wurde das Chloropentamminrhodiumchlorid dachförmig und bis etwa 7,5 mm vom hinteren Rande ab in das Schiffchen gebracht, wie es die beiden Figuren (Fig. 2) im Längs- und Querschnitt zeigen.



Fig. 2.

Durch diese Anordnung wurde bei sorgfältigem Erhitzen jeder Verlust an Rhodium absolut vermieden.

Nachdem die Zersetzung beendet war, was ungefähr vier bis fünf Stunden erforderte, wurde das Ammoniumchlorid weit vom Schiffchen weggetrieben. Dann ließ man die Röhre bis auf etwa 200° erkalten, leitete sofort Kohlendioxyd ein und erhitze unter diesem das Rhodium noch einmal, um den Wasserstoff vollständig zu vertreiben¹⁾.

Darauf ließ man im Kohlendioxydstrome vollständig erkalten, öffnete den Apparat bei T und schob das Wägeröhrchen ein wenig in das Reduktionsrohr ein. Dann führte man das Schiffchen mit Hilfe einer langen, aus einem Glasstabe und dickem Platindraht gebildeten Zange in das Wägerrohr über, verdrängte aus letzterem mit Hilfe eines einfachen Apparats das Kohlendioxyd durch sorgfältig gereinigte und getrocknete Luft und wog nach drei Stunden.

Der ganze Prozeß wurde so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß nach Beendigung einer jeden Analyse auch nicht das geringste Stäub-

¹⁾ Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Menge des von fein verteiltem Rhodium absorbierten Wasserstoffs genau zu ermitteln. Da diese Untersuchung z. Z. im Erlanger Laboratorium noch fortgesetzt wird, kann ich hier noch nicht darüber berichten.

chen von Metall an den Wandungen der Reduktionsröhre wahrzunehmen war.

Das Rhodium zeigte sich als graues, nur ganz leicht zusammengesintertes Stäbchen im Schiffchen.

Ein großer Vorteil unseres Reduktionsapparats ist der, daß er infolge seiner Anordnung gestattet, sofort von Wasserstoff zu Kohlendioxyd überzugehen, ohne daß es dabei notwendig wäre, irgend welche Verbindungen zu lösen, durch die schließlich Luft in den Apparat gelangen könnte.

Daß das Rhodium frei von Gasen auf seiner Oberfläche war, wurde in jedem Falle folgendermaßen nachgewiesen:

Das Schiffchen wurde, nachdem konstantes Gewicht erwiesen war, in eine schwer schmelzbare Glasröhre gebracht, die an einem Ende zugeschmolzen war, während sie am anderen Ende durch einen gasdicht eingeschliffenen Glashahn verschlossen werden konnte. Dieses Rohr wurde mittels eines Rückschlagventils und einer mit echtem Blattgold gefüllten Kugelhöhre mit einer Sprengelschen Quecksilberluftpumpe verbunden. Sobald Sprengelsches Vakuum erreicht war, wurde das Rohr in seiner ganzen Länge ziemlich stark erhitzt. Man konnte dabei aber weder ein Gas auspumpen, noch auch nach dem im Vakuum erfolgten Erkalten des Schiffchens eine Gewichtsveränderung konstatieren.

Es ist also durch diese Versuche nachgewiesen, daß unter den von uns gewählten Bedingungen das Rhodium rein und frei von irgendwelchen Gasen erhalten wird.

Resultate.

Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert.

Zunächst wurden alle diejenigen Korrekturen angebracht, die sich aus der von der Normal-Eichungskommission in Berlin ausgearbeiteten Tabelle für die Gewichte der Erlanger Wage ergeben. Zu den weiteren Berechnungen setzte man für die spezifischen Gewichte folgende Zahlen ein: Luft = 0,0012, Messing = 8,0, Platin = 21,4, Porzellan = 2,5, Chloropentamminrhodiumchlorid = 2,07 und Rhodium = 12,1.

Das Atomgewicht selbst wurde folgendermaßen berechnet:

Bezeichnet man mit a die angewandte Menge der Analysesubstanz und mit g die gefundene Menge des Rhodiums, so

gibt $a-g = m$ die gefundene Menge des durch die katalytische Wirkung des fein verteilten Metalls in Form von Ammoniumchlorid verflüchtigten Ammoniaks und Chlors an; m entspricht also $5 \text{ NH}_3 + 3 \text{ Cl}$.

Es gilt somit die Gleichung:

$$m : g = (5 \text{ NH}_3 + 3 \text{ Cl}) : x$$

wobei x das gesuchte Atomgewicht ist. Hieraus folgt:

$$x = \frac{(5 \text{ NH}_3 + 3 \text{ Cl}) \cdot g}{m}$$

oder, wenn wir — unter der Annahme, daß $N = 14,01$, $\text{Cl} = 35,46$ und $\text{H} = 1,008$ ist¹⁾ — die Zahl für das Molekulargewicht $(5 \text{ NH}_3 + 3 \text{ Cl}) = 191,55$ einsetzen:

$$x = \frac{g}{m} \cdot 191,55.$$

Erhalten wurden folgende Zahlen:

Nr.	Angewandte Substanz in g	Gefunden Rhodium in g	Gefunden Rhodium in %	Atomgewicht
1	2,01526	0,70465	34,967	102,987
2	1,83589	0,64173	34,954	102,937
3	1,57210	0,54934	34,943	102,884
4	2,17528	0,76046	34,959	102,955
5	2,03911	0,71271	34,952	102,925
6	2,20000	0,76890	34,950	102,916
7	1,02840	0,35941	34,948	102,908
	12,86604	4,49720	34,954	102,93

Maximum: 102,987

Minimum: 102,884

Höchste Differenz: 0,103

Arithmetisches Mittel: 102,93

Wahrscheinliches Mittel: 102,93.

¹⁾ Internationale Atomgewichte, 1909.

Vergleichen wir mit diesen meinen Ergebnissen die Resultate, die Seubert und Kobbé¹⁾, ferner A. Gutbier und A. Hüttlinger²⁾ und schließlich A. Gutbier und K. Renz³⁾ erhalten haben.

Seubert und Kobbé wandten — ich rechne mit ihren auf das Vakuum korrigierten Werten — 19,0564 g Chloropentamminrhodiumchlorid an und erhielten daraus 6,6581 g Rhodium. Unter Zugrundelegung der oben mitgeteilten, von der internationalen Atomgewichtskommission für das Jahr 1909 empfohlenen Atomgewichte ergibt sich hieraus für Rhodium die Zahl **102,86**.

A. Gutbier und A. Hüttlinger²⁾ wandten bei ihren vorläufigen Bestimmungen 4,58066 g Chloropentamminrhodiumchlorid an und wogen 1,60123 g Rhodium. Auf Grund dieser Analysen berechne ich das Verbindungsgewicht des Rhodiums zu **102,94**.

A. Gutbier und R. Renz³⁾ verwandten 16,38415 g Bromopentamminrhodiumbromid und gewannen 3,94122 g Rhodium. Unter der Annahme, daß $\text{Br} = 79,92$ ist, ergibt sich aus diesen Werten für das Atomgewicht des Rhodiums die Zahl **102,94**.

Aus den sieben in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Bestimmungen leitet sich für das Atomgewicht des Rhodiums die Zahl **102,93** ab. Das ist ein Wert der sich mit den von den letztgenannten Forschern erhaltenen Zahlen in bester Übereinstimmung befindet, und auf Grund der im Erlanger Laboratorium bisher ausgeführten Untersuchungen ist es sehr wahrscheinlich, daß das Atomgewicht des Rhodiums nicht höher als **102,93** ist.

Es würde aber verfrüht sein, schon jetzt die in dieser Arbeit mitgeteilten Zahlen eingehend zu diskutieren. Untersuchungen, die im Erlanger Laboratorium im Gange sind, werden hoffentlich in nicht allzulanger Zeit neues Material zur Entscheidung über die Frage nach dem Atomgewicht des Rhodiums bringen.

Es möge mir gestattet sein, ehe ich meine Ausführungen schließe, noch auf einen relativ wichtigen Punkt, nämlich die

Wiedergewinnung des Rhodiums aus den Rückständen
mit einigen wenigen Worten einzugehen.

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

Bei dem verhältnismäßig hohen Preise des Rhodiums war es natürlich wünschenswert, die Arbeit mit möglichst geringem Verlust an Material durchzuführen. Es wurden deshalb die Rückstände, die sich während der Arbeit ansammelten, zunächst auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die Salzgemeuge, die sich ergaben, in wohlverschlossenen Stopfengläsern aufbewahrt. Wie aus dem Abschnitt über „Darstellung des Analysenmaterials“ hervorgeht, bestehen die Verunreinigungen der Rückstände wesentlich aus Natriumchlorid und Ammoniak und ihrer Verbindungen mit Rhodium. Dieses Gemenge im Wasserstoffstrom einfach zu reduzieren, erwies sich bald als sehr unpraktisch und wenig rationell, da beim Auswaschen des so reduzierten Rhodiums sehr oft das Metall kolloidal durchs Filter lief und deshalb das Filtrat immer wieder auf dem Wasserbade eingedampft werden mußte. Ein weiterer Übelstand dieser Methode war darin zu suchen, daß das Gemenge, besonders, wenn es arm an Rhodium war, dagegen viel andere Salze enthielt, beim Erhitzen im Glührohr sehr umhergespritzt wurde und sich aus den Röhren in den seltensten Fällen quantitativ entfernen ließ. Da nun andererseits die Rückstände keine Schwermetallsalze enthielten, wurde versucht, das Rhodium mit verschiedenen Reduktionsmitteln wie Hydrazinsulfat und Alkaliformiaten aus der Lösung zu fällen. Doch auch hiemit wurden zunächst nur ungünstige Resultate erzielt. Es zeigte sich, daß, sobald das gefällte Rhodium mit Wasser ausgewaschen werden sollte, das Wasser Rhodium kolloidal mit brauner Farbe löste. Dieser Übelstand konnte jedoch durch mehrstündiges Kochen des Reduktionsgemisches vermieden werden. Es wurde dann das Ganze auf ein quantitatives Filter gebracht, wobei das Filtrat immer wieder zurückgegossen wurde, bis das reduzierte Rhodium vollständig aus dem Gefäß, in welchem die Reduktion vorgenommen wurde, entfernt war. Unausgewaschen wurde dann das Filter mit Rhodium im Trockenschrank getrocknet, verascht und in ein Porzellanschiffchen gebracht. Das Ganze wurde dann, ebenso wie die mit Ammoniumnitrat veraschten Rhodium enthaltenden Filter, zunächst im Sauerstoffstrom erhitzt, um das Filter vollständig zu verbrennen, dann im Wasserstoffstrom reduziert, im Kohlensäurestrom nochmals erhitzt und ganz wie bei der Reduktion zur Atomgewichtsbestimmung im Kohlensäurestrom erkalten lassen. Jetzt

erst wurde das reduzierte Rhodium mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Alkalireaktion (mittelst Phenolphthalein) und der Chlorreaktion ausgewaschen. Da dies ein sehr langwieriger Prozeß war, wurde ein kontinuierliches Auswaschen vermieden; dafür wurde das reduzierte Rhodium so lange mit immer wieder erneutem Wasser gekocht, bis die Waschflüssigkeit keine der oben erwähnten Reaktionen mehr gab.

Wie gelegentliche Versuche ergaben, ließ sich die eben geschilderte Methode mit recht guten Resultaten auch für quantitative Rhodiumbestimmungen anwenden, wenn die Verhältnisse eine einfache Reduktion im Wasserstoffstrome nicht erlaubten. Die Hauptpunkte, die dabei zu berücksichtigen sind, sind erstens, das alkalische Reduktionsgemisch genügend lange im Sieden zu erhalten, und zweitens, wohl auch bei Anwendung großer Substanzmengen das Auswaschen erst nach einmaligem Reduzieren im Wasserstoffstrome vorzunehmen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Alexander Gutbier angefertigt. Für das Interesse, das er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte, sage ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

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: 1908

Band/Volume: [40](#)

Autor(en)/Author(s): Dittmar Hans

Artikel/Article: [Das Atomgewicht des Rhodiums 184-200](#)