



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Gruppe II

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

## Metalle der $H_2S$ -Gruppe.

Thallium, Vanadium, Molybdän, Wolfram, Selen, Tellur, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium.

### Thallium Tl. At.-Gew. = 204.4.

Ordnungszahl 81; Dichte 11.85; Atomvolumen 17.2; Schmelzpunkt  $302^{\circ}$ ; Siedepunkt  $1515^{\circ}$ ; Wertigkeit 1 und 3; Normalpotentiale  $Tl/Tl^+ = -0.3$ ;  $Tl/Tl^{++} = +0.72$  und  $Tl/Tl^{+++} = +1.24$ .

Vorkommen: Das Thallium findet sich äußerst spärlich in der Natur: in kleinen Mengen in vielen Pyriten, ferner als Begleiter des Kaliums im Karnallit und Sylvit, in manchen lithiumhaltigen Glimmerarten und in vielen Mineralwässern. In größeren Mengen tritt es als Stellvertreter des Silbers im Kupfer-Silber-selenid, dem regulären Crookesit  $([AgTlCu]_2Se)$  und im rhombischen Berzelianit  $([CuAgTl]_2Se)$  auf; eigentliche Thalliumminerale sind nicht bekannt. Die Hauptquelle zur Gewinnung der Thalliumverbindungen ist der Flugstaub von Schwefelsäurefabriken, welche thalliumhaltigen Kies verarbeiten.

Das metallische Thallium erinnert in der Farbe und Weichheit, der hohen Dichte und dem niedrigen Schmelzpunkt sehr an Blei.

Das Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, nicht aber in Salzsäure. Es bildet zwei Oxyde: das Thalloxyd  $Tl_2O$  und das Thallioxyd  $Tl_2O_3$ . Sie sind beide Baseanhydride, von welchen sich die Thallo- und Thallisalze ableiten.

### Reaktionen auf nassem Wege.

#### A. Thallosalze.

Das Thalloion stellt ein großes einwertiges Kation dar. Dementsprechend sind die meisten Thallosalze den Alkalisalzen ähnlich. Sie sind farblos und leicht löslich in Wasser. Das Thalloxyd stellt ein weißes Pulver dar, dessen wässrige Lösung stark alkalisch reagiert und aus der Luft begierig Kohlendioxyd absorbiert. Das Carbonat ist auch ziemlich leicht löslich und unterscheidet (100 Teile Wasser lösen 5 Teile Salz) das Thallium von den anderen Schwermetallen. Die Bildung von Alaun und von unlöslichen Chloroplatinat weist auch auf die Alkaliähnlichkeit hin. Durch die Unlöslichkeit der Halogenverbindungen des Sulfids und des Chromats tritt die Ähnlichkeit zu Blei und Silber hervor.

Man verwende eine Lösung von Thallosulfat  $Tl_2SO_4$ .

1.  $H_2S$  erzeugt in mineralsauren Thallosalzlösungen keine Fällung; in neutraler Lösung findet eine unvollständige, in essig-



saurer Lösung aber eine vollständige Fällung von schwarzem Thallosulfid  $Tl_2S$  statt. Das  $Tl_2S$  ist leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure und ebenso in Schwefelalkalien. An der Luft wird das Thallosulfid rasch zu Thallosulfat oxydiert.

2.  $(NH_4)_2S$  fällt alles Thallium als  $Tl_2S$ .

3.  $KOH$ ,  $NaOH$  oder  $NH_4OH$  erzeugen keine Fällung.

4. Alkalikarbonate erzeugen nur in sehr konzentrierten Lösungen eine Fällung.

5.  $HCl$  erzeugt eine schwere weiße Fällung von Thallochlorid  $TlCl$ , sehr wenig löslich in Wasser und noch weniger in chlorwasserstoffhaltigem Wasser; 1 Teil  $TlCl$  löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 16 000 und bei  $100^\circ$  in 800 Teilen Wasser.

6.  $KJ$  fällt aus den verdünntesten Lösungen gelbes Thalliodid  $TlJ$  und ist die empfindlichste Reaktion auf Thallium.

7. Alkalichromate fällen gelbes Thallochromat  $Tl_2CrO_4$  unlöslich in kalter Salpeter- oder Schwefelsäure.

8.  $H_2[PtCl_6]$  fällt hellgelbes Thalliumchloroplatinat  $Tl_2(PtCl_6)$ , das in Wasser fast unlöslich ist; 1 Teil löst sich in 15 585 Teilen  $H_2O$  von  $10^\circ C$  und in 1948 Teilen von  $100^\circ C$ .

9.  $Al_2(SO_4)_3$ . Versetzt man eine Thallosulfatlösung mit Aluminiumsulfat und läßt kristallisieren, so erhält man glänzende, farblose Oktaeder von Thalliumalaun  $(SO_4)_2TlAl + 12 H_2O$ .

10.  $K_3[Fe(CN)_6]$  fällt aus alkalischer Lösung braunes  $Tl(OH)_3$ :  
 $4 Fe(CN)_6''' + 6 OH' + 2 Tl' \rightarrow 4 Fe(CN)_6'''' + 2 Tl(OH)_3$ .

Die Fällung ist quantitativ und kann nach Browning und Palmer<sup>1)</sup> zur quantitativen Bestimmung des Thalliums dienen.

### B. Thallisalze.

Die Thallverbindungen lassen sich nicht oder wenigstens nicht leicht durch Oxydation der Thalloverbindungen erhalten, ausgenommen das Thallchlorid, das aus dem Thallochlorid durch Einwirkung von Chlorwasser erhalten wird. Die übrigen Thallverbindungen erhält man durch Lösen des Thallioxyds<sup>2)</sup> in Säuren. Von den Thalloverbindungen unterscheiden sie sich wesentlich durch ihre leichte Zersetzbarkeit in wässriger Lösung. So zerfällt das Thallisulfat  $Tl_2(SO_4)_3$  durch Kochen der wässrigen Lösung in  $H_2SO_4$  und braunes Thallihydroxyd  $Tl(OH)_3$ ; ähnlich verhält sich das Nitrat.

Das Chlorid  $TlCl_3$  bildet eine zerfließliche, sehr leicht zersetzbare Substanz; schon bei  $100^\circ$  findet reichliche Chlor-entwicklung und Bildung von Thallosalz statt.

<sup>1)</sup> Z. f. anorgan. Ch. 62, 218 (1909).

<sup>2)</sup>  $Tl_2O_3$  wird in der Kälte von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen, wohl aber in der Wärme. Viel leichter löslich in Säuren ist das Hydrat  $TlO(OH)$ .



KOH, NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  fällen aus allen Thallialsalzen braunes  $\text{Tl}(\text{OH})_3$ , das beim Trocknen an der Luft in  $\text{TlO}(\text{OH})$  übergeht, sehr schwer löslich ist in Säuren und auch unlöslich in überschüssigem Alkali.

HCl- und Alkalichromate erzeugen keine Fällungen.

KJ erzeugt eine Fällung von Thalliojodid unter Abscheidung von Jod.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Thalliumsalze färben die nichtleuchtende Flamme prächtig smaragdgrün.

Flammenspektrum: Eine einzige grüne Linie  $535.0 \mu\mu$ , die fast mit der Bariumlinie  $534.7 \mu\mu$  zusammenfällt. Eine Verwechslung ist ausgeschlossen, da die Thalliumlinie viel intensiver gefärbt und ganz anders hervorleuchtet als die Bariumlinie.

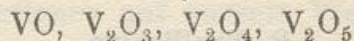
Funkenspektrum: Zum Nachweis eignet sich besonders die Linie  $276.8 \mu\mu$ .

### Vanadium V. At.-Gew. = 50.95.

Ordnungszahl 23; Dichte 5.6; Atomvolumen 9.1; Schmelzpunkt  $1715^\circ$ ; Wertigkeit 5, 4, 3 und 2; Normalpotential  $\text{V}''/\text{V}''' = \text{ca.} - 0.2$ ,  $\text{V}/\text{V}''' = \text{ca.} - 0.4$ .

Vorkommen: Vanadinit ( $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ); Mottramit ( $[\text{CuPb}]_5\text{V}_2\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ ), Carnotit<sup>1)</sup>, in vielen Tonen und in fast allen granitischen Gesteinen.

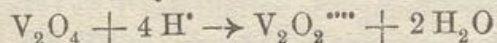
Das Vanadium bildet die Oxyde:



Die weiteren Oxyde können als Vanadinsalze der Vanadinsäuren aufgefaßt werden.

Die zwei ersten sind Basenanhydride.

Das  $\text{V}_2\text{O}_4$  verhält sich amphoter. Es ist das Anhydrid der Hypovanadinsäure  $\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ . Es stellt ein blaues Pulver dar, das sich in konzentrierten Säuren unter Bildung von rein, blau gefärbten Divanadylsalzen löst:



Versetzt man das Divanadylsulfat sorgfältig mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NH}_3$ , so fällt die Hypovanadinsäure als grauweißer Niederschlag aus, der sich, wie das Anhydrid, in Säuren mit blauer, in Alkalien mit brauner Farbe löst. Die Divanadylverbindungen entstehen leicht durch Reduktion von Lösungen des Pentoxyds

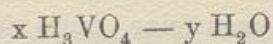
<sup>1)</sup> Nach C. Friedel und E. Cumenge (Zentralbl. 1899, I, S. 898) enthält der Carnotit 18.0%  $\text{V}_2\text{O}_5$  und 52—55%  $\text{UO}_3$ , ferner (K, Ca, Ba, H, As, P). Hillebrand und Ransome, Amer. Journ. of Science. Vol. X, 1900, S. 138.



in Mineralsäuren mittels schwefliger Säure und dienen wegen ihrer schönen blauen Farbe zum Nachweis des Vanadins.

Das  $V_2O_5$  (Vanadinsäureanhydrid) ist eine orangerote kristallinische Masse, welche leicht schmelzbar, aber nicht flüchtig ist. In Wasser ist das  $V_2O_5$  nur sehr wenig mit gelber Farbe und schwach saurer Reaktion löslich, leicht dagegen in konzentrierten Lösungen von ätzenden Alkalien unter Bildung von Vanadaten.

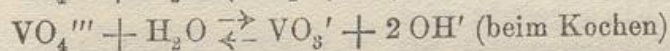
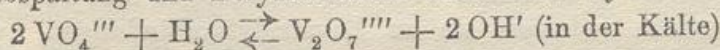
Die Vanadinsäure zeigt ausgesprochene Tendenz zur Abgabe von Wasser unter Bildung von Polyvanadinsäuren von der allgemeinen Formel:



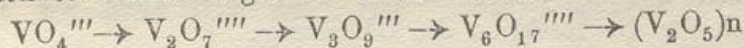
Die wichtigsten Vanadinsäuren sind die folgenden:

	$H_3VO_4$	$HVO_3$	$H_4V_2O_7$	$H_3V_3O_9$	$H_2V_4O_{11}$	$H_4V_6O_{17}$
x	1	1	2	3	4	6
y	0	1	1	3	5	7
	Ortho- V-Säure	Meta- V-Säure	Pyro- V-Säure	Tri- V-Säure	Tetra- V-Säure	Hexa- V-Säure

Eine Lösung von Alkaliorthovanadat gibt durch Hydrolyse, Wasserabspaltung und Polymerisation Meta- und Pyrovanadat:



Besonders begünstigt wird die Polymerisation durch Säurezusatz. Beim Ansäuern einer Vanadatlösung mit Salzsäure findet die Polymerisation etwa nach folgendem Schema statt:



Die höher polymerisierten Vanadate sind intensiv orange gefärbt, während Ortho-, Meta- und Pyrovanadat farblos oder schwach gelblich sind.

Das violette Ion  $V''$  ist ein sehr starkes Reduktionsmittel, es oxydiert sich in wässriger Lösung unter Entwicklung von Wasserstoff.

Die Salze des dreiwertigen Vanadins sind intensiv grün gefärbt. Das Ion  $V'''$  reduziert  $Ag^+$  zu  $Ag$ ,  $Cu^{++}$  zu  $Cu^+$  und  $Hg^{++}$  zu  $Hg$ . Das Ion  $V'''$  zeigt starke Tendenz zur Bildung von Komplexen. Solche sind bekannt mit  $F'$ ,  $CN'$ ,  $CNS'$ ,  $SO_4''$  und  $C_2O_4''$ . Besonders beständig ist der Fluorkomplex.

Das vier- und fünfwertige Vanadin gibt ebenfalls eine Reihe von komplexen Verbindungen. Davon sind die Oxo-fluor-komplexe die wichtigsten.

Das metallische Vanadin löst sich in  $H_2F_2$  und konz.  $H_2SO_4$  in der Wärme.  $HNO_3$  und Königswasser greifen schon in der Kälte an. Durch eine Schmelze von  $NaOH$  und  $NaNO_3$  wird das Metall oxydiert.



### Reaktionen auf nassem Wege.

1.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Versetzt man eine ammoniakhaltige Alkalivanadat-lösung mit festen Salmiakstücken, so scheidet sich farbloses Ammonium-metavanadat aus.



das in konzentrierter Chlorammoniumlösung sehr schwer löslich ist.

2. Merkuronitrat fällt aus neutraler Lösung weißes Merkuriovanadat, löslich in Salpetersäure.

3. Bleiacetat fällt gelbes Bleivanadat, löslich in Salpetersäure.

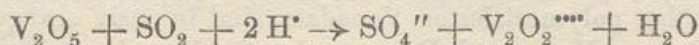
4. Diphenylamingibt Violettfärbung, sehr empfindlich<sup>1)</sup> (vgl. S. 404).

5.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Versetzt man eine saure Vanadinsäurelösung mit einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und schüttelt, so färbt sich die Lösung rotbraun. Die rotbraune Farbe wird von Äther nicht aufgenommen. Diese Reaktion ist sehr empfindlich.

6.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  erzeugt keine Fällung, sondern färbt Alkalivanadat-lösungen kirschrot unter Bildung von Sulfosalzen, aus welchen sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, braunes  $\text{V}_2\text{S}_5$  abscheidet,<sup>2)</sup> das in Alkalien, Alkalikarbonaten und Schwefelalkalien wieder mit roter Farbe löslich ist.

7.  $\text{H}_2\text{S}$  bringt in sauren Vanadinsäurelösungen keine Fällung hervor, sondern reduziert sie zu Divanadylverbindungen, wodurch die Lösung blau gefärbt wird.

8. Reduktionsmittel:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HBr}$ , Alkohol, Oxalsäure, Weinsäure, Zucker usw. reduzieren saure Vanadinsäurelösungen zu blauem Vanadylsalz. Die reagierende Polyvanadinsäure hat die Formel  $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Unter Vernachlässigung des Wassers ergibt sich für die Reaktion die Gleichung:



HJ reduziert die Vanadinsäure zu grünem V(3)-Salz: Mit dem Anhydrid  $\text{V}_2\text{O}_5$  formuliert ergibt sich die Reaktionsgleichung:



Die grüne Farbe tritt erst nach Entfernung des Jods, nach längerem Kochen auf.

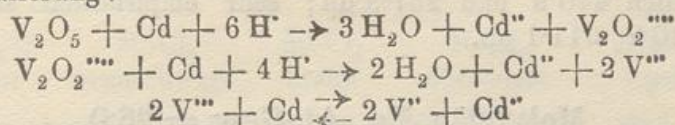
**Metalle** wie Zink, Aluminium und Cadmium reduzieren die Vanadinsäure noch weiter, erkennbar daran, daß die Lösung zuerst blau, dann grün und schließlich violett wird; die Lösung enthält dann zweiwertiges neben wenig dreiwertigem Vanadin. Schreiben wir

<sup>1)</sup> V. L. Meaurio, C. B. (1918), 311.

<sup>2)</sup> Die Abscheidung des Vanadinpentasulfids ist nicht quantitativ; die abfiltrierte Lösung ist stets blau gefärbt und enthält nachweisbare Mengen Vanadylsalz.



an Stelle der Polyvanadinsäure wieder ihr Anhydrid, so ergibt sich die Formulierung:



Gibt man zu einer mit Cd reduzierten Vanadinlösung eine Fluoridlösung, so wird das V''' komplex gebunden. Die dadurch bedingte Verschiebung des Verhältnisses (V''):(V''') zu Gunsten von (V'') erhöht die Reduktionskraft des Gemisches V'', V''' derart, daß metallisches Cd aus der Lösung ausfällt im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts.

#### Nachweis von Vanadin in Gesteinen (Hillebrand).<sup>1)</sup>

5 g fein gepulvertes Erz werden in einer Mischung von 20 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 3 g NaNO<sub>3</sub> vor dem Gebläse geschmolzen. Man extrahiert mit Wasser, reduziert gebildetes Manganat durch Alkohol und filtriert. Diese wässrige Lösung kann enthalten: As, P, Mo, Cr, V, W. Sie wird mit HNO<sub>3</sub> beinahe neutralisiert (die hiezu nötige HNO<sub>3</sub>-Menge ermittelt man durch einen blinden Versuch), fast zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Merkuronitrat, wobei Merkurphosphat, -arseniat, -chromat, -molybdat, -wolframat und -vanadat, nebst viel basischem Merkurkarbonat gefällt werden. Man kocht, filtriert, trocknet, entfernt den Niederschlag vom Filter und äschert im Platintiegel ein, schmilzt den Rückstand mit sehr wenig Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und zieht mit Wasser aus. Gelbe Farbe der Lösung zeigt Cr an. Nun säuert man mit Schwefelsäure an und fällt Spuren von Pt, Mo, As, durch H<sub>2</sub>S, am besten in einer kleinen Druckflasche, filtriert, kocht im CO<sub>2</sub>-Strom aus, verdampft und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen im Luftbad, löst in 2—3 ccm Wasser und fügt einige Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hinzu: braungelbe Färbung zeigt V an.

Zum Nachweis von Vanadinsäure neben Chromsäure empfiehlt E. Champagne<sup>2)</sup> die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd und Äther zu schütteln. Blaufärbung der ätherischen Lösung zeigt Chrom, Gelbfärbung der wässrigen Lösung zeigt Vanadin an.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme bei schwacher Sättigung farblos, bei starker Sättigung gelbbraun bis gelb, in der Reduktionsflamme grün.

<sup>1)</sup> Amer. Journ. of Science. Vol. VI (1898), 209.

<sup>2)</sup> C. (1904) II, 1167.



Vanadin gibt ein sehr linienreiches Funkenspektrum. Im Violetten sind deutlich 440·9 und 237·9  $\mu\mu$ ; sehr empfindlich sind ferner 309·3, 310·2, 311·1  $\mu\mu$ .

### Molybdän Mo. At.-Gew. = 96·0.

Ordnungszahl 42; Dichte 10·2; Atomvolumen 9·4; Schmelzpunkt 2450°; Siedepunkt ca. 3560°; Wertigkeit 2, 3, 4, 5 und 6.

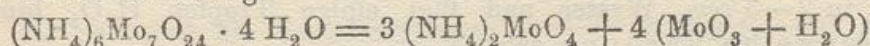
Vorkommen: Molybdänglanz ( $\text{MoS}_2$ ), Wulfenit oder Gelbbleierz ( $\text{PbMoO}_4$ ) und Powellit ( $\text{CaMoO}_4$ ).

Eigenschaften: Das metallische Molybdän<sup>1)</sup> kann durch Reduktion des Trioxids im Wasserstoffstrom bei etwa 1000° erhalten werden. Durch Hämmern und sintern bei ca. 2600° kann es ähnlich wie Wolfram in kompakte Form übergeführt werden.

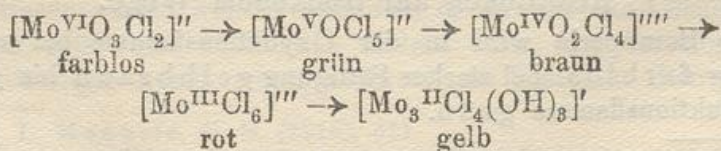
Das Metall löst sich in  $\text{HNO}_3$  und Chlorwasser. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es bei ca. 160° mit grüner Farbe gelöst. Auch durch Schmelzen mit oxydierenden Alkalien wird das Molybdän gelöst unter Bildung von Molybdaten, den das Säureanhydrid  $\text{MoO}_3$  zugrunde liegt.  $\text{MoO}_3$  sublimiert oberhalb von 400° in farblosen rhombischen Blättchen, die in Wasser nur sehr wenig mit schwach saurer Reaktion löslich sind.

Die von dem Trioxyd sich ableitende Molybdänsäure wird beim Ansäuern von Alkalimolybdaten am besten mit Salpeter- oder Perchlorsäure erhalten. Sie stellt ein weißes Pulver dar, die oberhalb von 150° in das Anhydrid übergeht.

Einfache Molybdate existieren nur in stark alkalischer Lösung, da die Molybdänsäure sehr zur Bildung von Polysäuren neigt. So hat das wichtigste Molybdat des Handels, das saure Ammonmolybdat, die Zusammensetzung:



In Salz- und Schwefelsäure und in organischen Säuren löst sich die Molybdänsäure unter Komplexbildung. Beim Erwärmen von  $\text{MoO}_3$  im Chlorwasserstoffstrom bei 150–200° sublimiert die Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$  und kondensiert sich in farblosen Kristallen. Durch Reduktion dieses Acichlorids oder von Alkalimolybdat in salzsaurer Lösung erhält man nacheinander die folgenden Molybdänkomplexe:



<sup>1)</sup> Vgl. E. Pokorny, Molybdän (1927).



Auch einfache Halogenide des Molybdäns mit diesen Wertigkeiten sind bekannt:

$\text{MoF}_6$ <sup>1)</sup>	$\text{MoCl}_5$	$\text{MoCl}_4$	$\text{MoCl}_3$	$(\text{MoCl}_2)_3$
farblos	grün-schwarz	braun	dunkelrot	gelb

Entsprechende Oxyde, respektive Oxydhydrate, sind ebenfalls bekannt:

$\text{MoO}_3$	$\text{Mo}_2\text{O}_5$ <sup>2)</sup>	$\text{MoO}_2$	$\text{Mo}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}(\text{OH})_2$ <sup>3)</sup>
farblos	violett-schwarz	Molybdändioxyd	Molybdän(3)oxyd	Molybdän(2)hydroxyd
		dunkelblauviolett	schwarz, grau	schwarz

Die Oxyde außer dem ersten sind Baseanhydride und bilden leicht oxydierbare Salze.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Ammonmolybdat.

Die Alkalimolybdate sind löslich in Wasser, die übrigen meist nicht, dagegen lösen sie sich in Säuren.

**1. Verdünnte Säuren** fallen aus konzentrierten Alkalimolybdatlösungen weiße  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , löslich im Überschuß.

Phosphorsäure löst den Niederschlag zur gelben komplexen Phosphormolybdänsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ , die ein spezifisches Reagens auf große Kationen darstellt. So werden Alkali- (besonders Cs), Thallo-, Ammonium-, substituierte Ammonium- (Alkaloide) und Diazoniumionen und Eiweiße als Polysäuren gefällt.

**2. Konz. Schwefelsäure.** Verdampft man eine Spur einer Molybdän-Verbindung mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure in einer Porzellanschale fast zur Trockene und läßt erkalten, so färbt sich die erstarrte Masse intensiv blau. Sehr empfindlich. Die entstandene Verbindung ist ein wasserhaltiges Oxyd von der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Mo}_3\text{O}_8 + x\text{H}_2\text{O}$ , in welchem das Molybdän in mehr als einer Wertigkeitsstufe vorhanden ist. (Molybdänblau.)

**3. Konz. Salpetersäure.** Versetzt man eine konz. Alkalimolybdatlösung mit konz. (noch besser rauchender) Salpetersäure, so fällt amorphes, hydratisches Molybdäntrioxyd aus, am wenigsten löslich in Salpeter- und Perchlorsäure.

**4. Natriumphosphat.** Versetzt man eine stark mit Salpetersäure angesäuerte Molybdatlösung mit wenigen Tropfen Natriumphosphatlösung, so bildet sich in der Kälte schon nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen ein gelber kristallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat (vgl. S. 385). Auch mit Arsen- und Kieselsäure entstehen ähnliche Fällungen (vgl. S. 232 und 438).

<sup>1)</sup> Ein ausgesprochenes Säurehalogenid: Smp.  $17^\circ$ ; Sdp.  $35^\circ$ .

<sup>2)</sup>  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  ist vielleicht als Verbindung von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{MoO}_2$  aufzufassen.

<sup>3)</sup>  $\text{MoO}$  ist unbekannt.



5. Merkuronitrat fällt aus neutralen Lösungen weißes Merkuro-molybdat, löslich in Salpetersäure.

6. Bleiacetat fällt weißes Bleimolybdat, löslich in Salpetersäure.

7.  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert saure Molybdatlösungen, die Lösung färbt sich zuerst blau, fällt aber nach und nach braunes Molybdän-disulfid  $\text{MoS}_2$ , welches in Schwefelammonium unter Bildung von Ammoniumsulfomolybdat  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  mit roter Farbe in Lösung geht. Der Luftsauerstoff wirkt dabei wahrscheinlich oxydierend. In alkalischer Lösung entsteht beim Sättigen mit  $\text{H}_2\text{S}$  allmählich die rote Farbe des Sulfomolybdates. Durch Säuren ist aus dieser Lösung das braune Molybdäntrisulfid  $\text{MoS}_3$  fällbar.

Durch Glühen an der Luft oder durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure geht das Molybdänsulfid in Molybdäntrioxyd bzw. Molybdänsäure über.

8. Zink. Versetzt man eine mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerte Molybdatlösung mit Zink, so färbt sich die Lösung zuerst blau, dann grün und schließlich braun. Ähnlich wirken andere Reduktionsmittel wie  $\text{SnCl}_2$ .

9.  $\text{SO}_2$  reduziert verdünnte, stark saure Molybdänlösungen nicht, weder in der Kälte noch in der Hitze. Neutrale oder ganz schwach saure Lösungen werden reduziert; sie färben sich blau.

10. KCNS erzeugt in sauren Molybdatlösungen keine Veränderung, versetzt man aber die Lösung mit Zink oder  $\text{SnCl}_2$ , so entsteht eine blutrote Färbung (Molybdänrhodanid), auch bei Gegenwart von Phosphorsäure (Unterschied von Eisen). Durch Ausschütteln mit Äther geht das Molybdänrhodanid in den Äther über.

11. Ferrocyankalium erzeugt in mineralsaurer Lösung eine rotbraune Fällung. Sehr empfindlich.

Molybdänlösungen, die mit Oxalsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure angesäuert sind, geben keine Fällung, sondern eine braune Färbung.

Das Molybdänferrocyanid ist in verdünnten Säuren unlöslich, in starker Salzsäure löslich, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. In Kali-, Natronlauge und Ammoniak ist es leicht löslich, wodurch es sich vom Uranyl- und Cupriferrrocyanid unterscheidet (vgl. S. 150 und 219).

12.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Verdampft eine auf Molybdän zu prüfende Lösung im Wasserbade zur Trockene, fügt konz.  $\text{NH}_3$  bis zur alkalischen Reaktion hinzu und versetzt mit 3—4%iger Wasserstoffperoxydlösung, so färbt sich die Lösung sofort rosa bis rot. Beim Eindampfen der Lösung und Versetzen des Rückstandes mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, färbt er sich gelb infolge der Bildung von Permolybdänsäure ( $\text{HMoO}_4$ ).<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. Melikow, C. B. 1912, II, 1579.



### Reaktionen auf trockenem Wege.

Alkalimolybdate (mit oder ohne Soda) geben, auf der Kohle erhitzt, graues Metall und einen weißen Beschlag von  $\text{MoO}_3$ .

Phosphorsalzperle: Alle Molybdänverbindungen geben, je nach der Konzentration, in der Oxydationsflamme in der Hitze eine braungelbe bis gelbe Perle, die beim Erkalten gelbgrün und schließlich farblos wird. In der Reduktionsflamme ist die Perle in der Hitze dunkelbraun, in der Kälte grasgrün. Die Boraxperle ist ähnlich, aber nicht so charakteristisch gefärbt.<sup>1)</sup>

### Trennung des Molybdäns von Arsen, Antimon und Zinn.

Diese Metalle fallen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung als Sulfide. Man trennt sie von den übrigen Gliedern dieser Gruppe durch Behandeln mit Schwefelammonium, worin sie löslich sind. Säuert man die Schwefelammoniumlösung nach der Filtration mit verd.  $\text{HCl}$  an, so fallen Molybdän-, Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid wieder aus. Dieser Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und dann in kleinen Portionen nach und nach in eine, in einem Nickeltiegel befindliche Schmelze, bestehend aus 10 Teilen  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und 10 Teilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (für je 1 Teil des Sulfidgemisches) eingetragen, 10 Minuten über dem Bunsenbrenner erhitzt und nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgezogen. In Lösung gehen Natriumarseniat und Natriummolybdat; ungelöst bleiben Natriumantimonat und Zinndioxyd. Man filtriert und wäscht mit  $\frac{1}{1}$  n. Natronlauge aus. Die Lösung prüft man auf Arsen, indem man sie mit Salzsäure ansäuert, dann stark ammoniakalisch macht und Magnesiumchlorid zusetzt. Ein weißer kristallinischer Niederschlag zeigt Arsen an. Bei kleinen Mengen Arsen entsteht der Niederschlag erst nach längerem Stehen. Das Filtrat vom Magnesiumammoniumarseniat dampft man auf ein kleines Volum ein, säuert mit Schwefelsäure an, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtriert, oxydiert den braunen Niederschlag mit konz. Salpetersäure in einer Porzellanschale, verdampft zur Trockene und prüft den Rückstand mit konz. Schwefelsäure nach S. 531 auf Molybdän.

Prüfung auf Antimon und Zinn. Den in verd. Natronlauge unlöslichen Rückstand behandelt man mit Salzsäure (1:1), bringt die Lösung auf Platinblech und prüft nach S. 466, Tabelle IX, auf Antimon und Zinn.

### Wolfram W. At.-Gew. = 184.0.

Ordnungszahl 74; Dichte 19.1; Atomvolumen 9.6; Schmelzpunkt ca.  $3300^\circ$ ; Siedepunkt  $4830^\circ$  (berechnet); Wertigkeit 2, 3, 4, 5 und 6.

Vorkommen: Das Wolfram findet sich nicht sehr häufig in der Natur, doch sind eine Menge gut kristallisierender Wolfram-

<sup>1)</sup> O. Lutz, Ztschr. f. analyt. Chem. 47, 1 (1908).



mineralien bekannt, die meistens auf Zinnerzgängen und in den daraus hervorgegangenen aluvialen Seifen vorkommen. In die terragonale Scheelitgruppe gehören der Scheelit,  $\text{CaWO}_4$ , Stolzit (Scheelbleispat),  $\text{PbWO}_4$ , Reinit,  $\text{FeWO}_4$  und Cuproscheelit  $(\text{CaCu})\text{WO}_4$ , welche mit den Molybdänmineralien Powellit und Wulfenit isomorph sind. Der monokline Wolframit  $(\text{MnFe})\text{WO}_4$ , das wichtigste Wolframmineral, der meist kleine Mengen Kiesel-, Zinn-, Tantal- und Niobsäure enthält, bildet mit dem Hübnerit,  $\text{MnWO}_4$ , und Ferberit,  $\text{FeWO}_4$ , ebenfalls eine isomorphe Gruppe.

Das Wolfram zeigt vor allem mit dem Molybdän, seinem Vorgänger in der sechsten Kolonne des periodischen Systems große Ähnlichkeit. So in der leichten Reduzierbarkeit zu tiefgefärbten niedrigeren Oxydationsstufen und in der Neigung zu Bildung von komplexen Säuren.

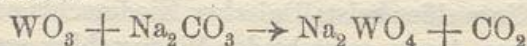
Das Wolfram bildet zwei beständige Oxyde

Wolframtrioxyd und Wolframdioxyd



Das Wolframtrioxyd ist ein Säureanhydrid. Es wird erhalten durch Glühen der hydratischen Wolframsäure und des Ammonium- und Merkurowolframat, ferner durch Oxydation des Dioxyds beim Glühen an der Luft und beim Glühen des Metalls im Sauerstoffstrom.

Das so gewonnene Trioxyd ist ein kanariengelbes Pulver, das sich unter Bildung von Wolframat in Alkalihydroxyden und auch in Ammoniak löst. Leichter gelingt die Auflösung durch Schmelzen mit Natriumkarbonat:

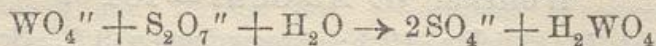


Dabei bildet das normale Wolframtrioxyd durch Verbindung mit dem Trioxyd hochkomplexe Parawolframate.

Auch durch Schmelzen mit Pyrosulfat wird das Trioxyd in Wolframtrioxyd verwandelt:



Behandelt man die Schmelze mit Wasser, so geht in der Regel gar kein Wolfram in Lösung, weil die Schmelze neben dem Kaliumwolframat stets überschüssiges Kaliumpyrosulfat enthält, welches beim Behandeln mit Wasser das Wolframtrioxyd, unter Abscheidung von in Wasser und Säuren unlöslicher Wolframsäure zersetzt



In den Fällen, in denen die Schmelze nicht genügend überschüssiges Kaliumpyrosulfat enthält, um obige Zersetzung herbeizuführen, wird beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Wolfram gelöst, aber nie quantitativ. Fügt man dem Wasser etwas Schwefelsäure bei, so wird kein Wolfram gelöst. (Trennung von

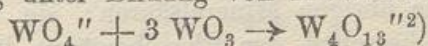


Titan.) Setzt man aber dem Wasser Ammonkarbonat zu, so geht alle Wolframsäure in Lösung. (Trennung von Kieselsäure.)

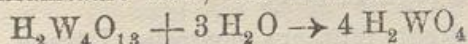
Durch Schmelzen mit Pyrosulfat werden auch die Wolframbronzen, Verbindungen, die aus den Alkaliwolframatn durch teilweise Reduktion in der Hitze erhalten werden.

Durch teilweise Reduktion der Alkaliwolframate in der Hitze erhält man die Wolframbronzen, die alle möglichen Farben zwischen blau und gelb aufweisen und in Säuren vollkommen unlöslich sind. Dieselben lassen sich ohne Verlust an Alkali durch Abrauchen mit Ammoniumbisulfat in lösliches Wolframat überführen.<sup>1)</sup>

Kocht man Wolframsäure mit Alkaliwolframat, so geht sie allmählich in Lösung unter Bildung von Metawolframat:



Mineralsäuren erzeugen in Lösungen der Metawolframate keine Fällung. Kocht man aber die Lösung anhaltend mit überschüssiger Säure, so geht die lösliche Metawolframsäure nach und nach in die gewöhnliche Wolframsäure über, die dann ausfällt:



Das Wolframdioxyd stellt ein braunes Pulver dar, das leicht durch Reduktion von  $\text{WO}_3$  im Wasserstoffstrom bei dunkler Rotglut erhalten werden kann. Es ist pyrophorisch und muß im Wasserstoffstrome abgekühlt werden, ehe es der Luft ausgesetzt werden darf. Durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome wird das  $\text{WO}_3$  zu grauem, pulverigem, luftbeständigem Metall reduziert. Dieses Verhalten ist wichtig für die quantitative Bestimmung des Wolframs.

Aus dem Metallpulver gepreßte und gesinterte Stäbe gehen beim Erhitzen auf ca.  $2500^\circ$  unter Beibehaltung der ursprünglichen Stab- oder Drahtform in langgestreckte Einkristalle über, die sich infolgedessen bei einer ersten Deformation sehr weich und biegsam erweisen.

Das kompakte Metall ist gegen Königswasser und konzentrierter Salpetersäure sehr beständig. Um es in Lösung zu bringen, oxydiert man zunächst im Sauerstoffstrom zu  $\text{WO}_3$  und löst dieses, wie weiter oben angegeben.

Bei dunkler Rotglut reagiert das Metall mit Chlor unter Erglühen und bildet Wolframhexachlorid  $\text{WCl}_6$  (Smp.  $275^\circ$ , Sdp.  $347^\circ$ ), das ein schwarzviolett, kristallinisches Sublimat bildet. Durch Erhitzen mit Wasserstoff werden Chloride tieferer Wertigkeitsstufen des Wolframs gebildet.

Beim Erhitzen des Metalls mit Kohle oder CO entstehen Carbide des Wolframs von diamantähnlicher Härte.

<sup>1)</sup> Vgl. O. Brunner, Diss., Zürich 1903.

<sup>2)</sup> Über die Zusammensetzung der Metawolframsäure vgl. H. Copaux, Ztschr. f. anorg. Chem. 74, 363 (1912).



### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumwolframat.

1. Mineralsäuren  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , weniger gut  $\text{HCl}$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , erzeugen in der Kälte eine weiße, amorphe Fällung von wasserhaltiger Wolframsäure. Weinsäure verhindert die Fällung.

Das Auswaschen von gefällter Wolframsäure muß stets mit säure- oder salzhaltigem Wasser geschehen, weil die Säure sonst vom reinen Wasser peptisiert wird und dann kolloidal durchs Filter geht.

2. Phosphorsäure verhält sich den Alkaliwolframat gegenüber anders wie die übrigen Mineralsäuren; sie erzeugt eine weiße Fällung, die im Überschuß der Phosphorsäure löslich ist, weil sie mit dem Alkaliwolframat leicht lösliche Salze der komplexen Phosphorwolframsäure bildet, z. B.  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{WO}_3$ , mit welcher die gleichen Fällungsreaktionen ausführbar sind wie mit der analogen Phosphormolybdänsäure (vgl. S. 531).

3. Merkuronitrat fällt aus neutraler Lösung weißes Merkurowolframat.

4. Bleiacetat fällt aus neutraler Lösung weißes Bleiwolframat.

5.  $\text{H}_2\text{S}$  erzeugt in saurer Lösung keine Fällung.

6.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  erzeugt in Alkaliwolframat keine Fällung, es entstehen Sulfowolframate  $\text{WS}_4''$ ; säuert man aber die Lösung an, so fällt hellbraunes Wolframtrisulfid  $\text{WS}_3$ , mit Wasser kolloidale Lösungen liefernd, in Salzlösungen ganz unlöslich. In  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  löst sich das  $\text{WS}_3$  leicht wieder auf, unter Bildung von  $\text{WS}_4''$ .

7.  $\text{SnCl}_2$  erzeugt zuerst eine gelbe Färbung, fügt man  $\text{HCl}$  hinzu und erwärmt, so wird die Fällung sehr schön blau. Dies ist eine der empfindlichsten Reaktionen auf Wolframsäure.

8. Zinn. Reduziert man Kaliumwolframat mit Salzsäure und Zinn bei ca.  $50^\circ\text{C}$ , bis die Färbung von Blau durch Violett, Rotbraun nach Dunkelgelbgrün übergegangen ist und sättigt dann mit Chlorwasserstoffgas, so kristallisiert ein gelbbraunes Salz,  $(\text{W}_2\text{Cl}_9)\text{K}_3$ , mit dreiwertigem Wolfram. Das analoge Rb-Salz ist grüngelb, das Cs-Salz gelb gefärbt.

9. Zink. Versetzt man die Lösung eines Alkaliwolframats mit  $\text{HCl}$  und Zink, so wird die durch die Salzsäure gefällte Wolframsäure bald prächtig blau gefärbt. Die blaue Farbe rührt von der Bildung des Zwischenoxyds,  $\text{W}_2\text{O}_5$ , her.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> In starker Salzsäure löst sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder auf. Die Reduktion mit Zink geht dann weiter, indem die Lösung erst blau, dann grün und schließlich braun wird.



### Reaktionen auf trockenem Wege.

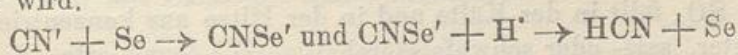
Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme farblos, in der Reduktionsflamme blau und wird auf Zusatz von wenig  $\text{FeSO}_4$  blutrot.

Selen Se. At.-Gew. = 79.2.

Ordnungszahl 34; Siedepunkt  $688^\circ$ , Wertigkeit 2, 4 und 6.

Allotrope Modifikationen	metallisch grau, hexag.	rot	amorph glasig
Dichte . . . . .	4.80	4.47	4.28
Atomvolumen . . . . .	16.51	17.7	18.50
Schmelzpunkt . . . . .	$220.2^\circ$	$144^\circ$ (unstabil)	über $80^\circ$ metall. Form

**Vorkommen:** Obwohl das Selen ziemlich verbreitet in der Natur vorkommt, so findet es sich doch nur in kleinen Mengen hauptsächlich als isomorpher Vertreter des Schwefels in den Sulfiden des Bleies, Kupfers, Silbers und Quecksilbers, als Clausthalit ( $\text{PbSe}$ ), Berzelianit ( $[\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Ti}]_2\text{Se}$ ), Naumannit ( $[\text{Ag}_2, \text{Pb}]\text{Se}$ ), Tiemannit ( $\text{HgSe}$ ), Lerbachit ( $[\text{Pb}, \text{Hg}]\text{Se}$ ), Onofrit ( $\text{Hg}[\text{SeS}]$ ), Eukairit ( $[\text{Ag}, \text{Cu}]_2\text{Se}$ ). Ferner findet es sich in sehr kleinen Mengen in manchen Pyriten und Kupferkiesen und gerade diese äußerst selenarmen Mineralien liefern fast alles Selen des Handels. Durch Rösten dieser Erze geht bei der Schwefelsäurereaktion fast alles Selen in die Bleikammer über und setzt sich dort als Schlamm ab, aus welchem das Selen durch Extraktion mit Cyankaliumlösung und Fällung mit Salzsäure gewonnen wird.



Das Selen existiert in zwei allotropischen Modifikationen. Die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modifikation erhält man durch Reduktion der selenigen Säure in der Kälte mit Schwefeldioxyd usw. als ziegelrotes Pulver. Durch längeres Erhitzen des roten Selens in heißem Wasser geht es in die schwarze, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation über.

Beim Erhitzen an der Luft brennt Selen mit bläulicher Flamme, unter Verbreitung eines Geruches nach faulem Rettich, zu Selendioxyd  $\text{SeO}_2$ , einem weißen, kristallinen Körper, der im Sauerstoffstrom sublimiert werden kann. Das Selen bildet ein Oxyd:  $\text{SeO}_2$ , das Selenigesäureanhydrid und zwei Säuren: Die selenige Säure  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  und die Selensäure  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .

Die selenige Säure  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  wird durch Oxydation von Selen mit



Salpetersäure oder Königswasser<sup>1)</sup> in Form von langen farblosen Nadeln, die leicht in Wasser löslich sind, erhalten; auch durch Lösen von  $\text{SeO}_2$  in Wasser. An der Luft geht die selenige Säure nicht in die höhere Oxydationsstufe über wie die schweflige Säure, sondern wird zu Selen reduziert (durch Staub usw.), das sich als rotes Pulver absetzt. Die selenige Säure ist zweibasisch und bildet neutrale und saure Salze.

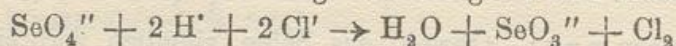
Von den neutralen Salzen sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, die sauren Salze aber alle.

Die Selensäure  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  erhält man in Lösung, indem man Chlor durch Wasser leitet, in dem Selen suspendiert oder selenige Säure gelöst ist:



Durch Schmelzen von Selen mit Soda und Salpeter erhält man Natriumseleniat.

Die Selensäure ist eine zweibasische Säure, die sich wie ein Superoxyd verhält und durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reduziert wird:

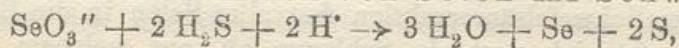


### Reaktionen auf nassem Wege.

#### A. Selenige Säure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumselenit oder seleniger Säure.

1.  $\text{H}_2\text{S}$  erzeugt in mit Salzsäure angesäuerten Selenitlösungen oder in wässriger seleniger Säure eine zitronengelbe Fällung, bestehend aus einem Gemisch von Selen und Schwefel:



das in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  leicht löslich ist.

#### 2. Reduktionsmittel.

a)  $\text{SO}_2$  fällt in der Kälte und in der Hitze aus konzentrierter und verdünnter, salz- oder schwefelsäurehaltiger<sup>2)</sup> Lösung rotes Selen, das nach längerem Kochen grauschwarz wird.

b)  $\text{SnCl}_2$  fällt rotes Selen, auch bei Gegenwart von viel Schwefelsäure.

c)  $\text{FeSO}_4$  fällt aus konzentrierten Lösungen von seleniger Säure bei Gegenwart von Salzsäure sofort, aus verdünnten Lösungen allmählich rotes Selen; aus schwefelsauren Lösungen erfolgt die Fällung nur sehr langsam und unvollständig.

<sup>1)</sup> Beim Verdampfen einer Lösung von seleniger Säure bei Gegenwart von Salzsäure oder Salpetersäure, oder einer rein wässrigen Lösung, gehen erhebliche Mengen Selen verloren. Vgl. B. Rathke, J. f. pr. Chem. [1] 108, 235 (1869), ferner P. Jannasch u. M. Müller, Ber. 31, 2393 (1898) und Jul. Meyer, Ztschr. f. analyt. Chem. 53, 149 (1914).

<sup>2)</sup> Bei sehr großer Schwefelsäurekonzentration wird die Reduktion der selenigen Säure sehr verzögert oder ganz verhindert.



d) Hydroxylaminsalze<sup>1)</sup> fallen aus mineral-sauren Lösungen von seleniger Säure nach längerem Kochen anfangs rotes, allmählich grau werdendes Selen (Unterschied von Tellur).

e) Hydrazinchlorhydrat fällt aus saurer (auch aus salpetersaurer) und alkalischer Lösung in der Wärme anfangs rotes, allmählich grau werdendes Selen.

f) HJ<sup>2)</sup> (Jodkalium und Salzsäure) fällt rotes Selen in der Kälte (Unterschied von Tellur).

g) Zink fällt aus saurer Lösung rotes Selen; das Zink überzieht sich mit Selen und sieht aus, als wäre es verкупfert.

3. BaCl<sub>2</sub> erzeugt in neutralen Selenitlösungen eine weiße Fällung von Bariumselenit BaSeO<sub>3</sub>, löslich in verdünnten Säuren.

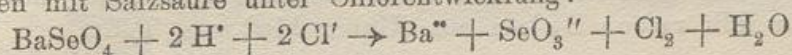
4. CuSO<sub>4</sub> erzeugt in Lösungen von Alkaliseleniten beim Kochen eine grünblaue kristallinische Fällung (CuSeO<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O), unlöslich in Wasser, löslich in Säuren (Unterschied von Selensäure).

### B. Selensäure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumseleniat K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.

1. H<sub>2</sub>S erzeugt keine Fällung, kocht man aber die Lösung mit Salzsäure, so wird die Selensäure zu seleniger Säure reduziert, worauf H<sub>2</sub>S ein zitronengelbes Gemisch von Selen und Schwefel ausfällt.

2. BaCl<sub>2</sub> erzeugt eine weiße Fällung von Bariumseleniat BaSeO<sub>4</sub>, unlöslich in H<sub>2</sub>O und verdünnten Säuren; löslich beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung:



3. CuSO<sub>4</sub> erzeugt keine Fällung.

4. SO<sub>2</sub> und andere Reduktionsmittel (außer Hydrazin, das in der Hitze alles Selen fällt) reduzieren Selensäure nicht; erst nach dem Kochen mit Salzsäure findet Reduktion statt.

### Prüfung von Schwefelsäure auf Selen.

Selenige Säure kann mit Morphin oder Kodein nachgewiesen werden. Nach Dragendorff<sup>3)</sup> löst man etwas Kodein in konz. Schwefelsäure<sup>4)</sup> und versetzt mit 5—6 Tropfen der auf selenige Säure zu prüfenden Schwefelsäure. Grünfärbung zeigt selenige Säure an. E. Schmidt<sup>5)</sup> verwendet Kodeinphosphat und kann noch 0.0001% H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> in Schwefelsäure nachweisen. Allein die Reaktion ist nicht immer ausführbar: größere Mengen Eisens, oxydierende

<sup>1)</sup> P. Jannasch u. M. Müller, Ber. 31, 2338 (1898).

<sup>2)</sup> Peirce, Ztschr. f. anorg. Chem. 12, 409 (1869).

<sup>3)</sup> Schlagdenhauffen u. Pagel, C. B. 1900, I, 944.

<sup>4)</sup> Die schwefelsaure Kodeinlösung muß frisch bereitet sein, sonst kann die Reaktion versagen.

<sup>5)</sup> C. B. 1914, II, 531.



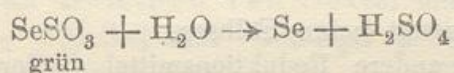
Stoffe usw. wirken störend ein.<sup>1)</sup> Tellurige Säure gibt nach Schmidt auch nach längerer Zeit eine rötliche oder blaßblaue Färbung.

Sowohl selenige wie auch Selenensäure können mit Acetylen nachgewiesen werden.<sup>2)</sup> Man läßt Acetylen (auch unreines ist verwendbar) auf die zu untersuchende Schwefelsäure einwirken und man erhält eine minder oder stärker rote Färbung. Wenig Salzsäure beschleunigt die Bildung eines roten Niederschlages, der in der Wärme mit grüner Farbe in Lösung geht.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Selenverbindungen geben mit Soda gemischt und vor dem Lötrohr auf der Kohle erhitzt den charakteristischen Geruch nach faulem Rettig.

Erhitzt man eine Selenverbindung am Asbestfaden in der oberen Reduktionsflamme des Bunsenbrenners, so wird sie zu Metall reduziert. Hält man unmittelbar oberhalb der Probe ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas (vgl. S. 47), so kondensiert sich das Selen als roter Beschlag auf dem Glase. Bringt man nun mehrere Tropfen konzentrierter Schwefelsäure<sup>3)</sup> in ein zweites Reagenzglas von solcher Weite, daß das Glas mit dem Selenbeschlag eben hineinpaßt, schiebt das mit dem Selen versehene Reagenzglas, nachdem man das Wasser sorgfältig, ohne daß die Außenwandung benetzt wird, entfernt hat, hinein, so löst sich das Selen in der konzentrierten Schwefelsäure<sup>4)</sup> mit grüner Farbe auf und beim Versetzen der Lösung mit etwas Wasser fällt rotes Selen aus (Unterschied von Tellur).



### Tellur Te. At.-Gew. = 127.5.

Ordnungszahl 52; Dichte 6.20; Atomvolumen 20.4; Schmelzpunkt gegen 450°; Siedepunkt 1390°; Wertigkeit 2, 4 und 6.

Vorkommen. Das Tellur kommt noch spärlicher in der Natur vor als Selen, stets in Form von Telluriden, besonders der edlen Metalle, als: Calaverit ((Au, Ag)Te<sub>2</sub>), Krennerit ((Au, Ag)Te<sub>2</sub>), Sylvanit ((Au, Ag)Te<sub>4</sub>), Nagyágit (Au<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>Te<sub>6</sub>S<sub>15</sub>), Coloradoit (HgTe), Tellursilber (Ag<sub>2</sub>Te), ferner in Spuren in tasmanischen Bleiglanzen und vielen amerikanischen Kupfererzen. Der Emmonsit von Cripple Creek, Colorado, ist ein Ferritellurit

<sup>1)</sup> Sergejew, C. B. 1897, I, 64; N. A. Orlow, Chem.-Ztg. 25, 66 (1901).

<sup>2)</sup> Ad. Jouve, Bull. Soc. Chim. Paris, [3] 25, 489 (1901).

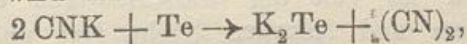
<sup>3)</sup> Die Schwefelsäure erhitzt man vorher im Platintiegel einige Minuten bis nahe an ihren Siedepunkt, um sie völlig zu entwässern, und läßt sie dann im Exsikkator über Phosphorpentoxyd erkalten.

<sup>4)</sup> In der Kälte langsam, in der Wärme leicht.

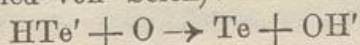


mit 70·71%  $\text{TeO}_2$  und 22·76%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>1)</sup> Das Tellur ist ein blauweißer spröder Körper, der bei 450° schmilzt und im Wasserstoffstrom destilliert werden kann.

Tellur verbrennt an der Luft mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und wird durch Salpetersäure zu telluriger Säure oxydiert. Durch Schmelzen mit Cyankalium bei Luftabschluß wird das Tellur in Kaliumtellurid verwandelt:



das sich in Wasser mit kirschroter Farbe leicht löst. Durch Einleiten von Luft in diese Lösung fällt das Tellur als schwarzes Pulver aus (Unterschied von Selen):



und läßt sich auf diese Weise von Selen trennen. Aus der wässrigen Lösung der Cyankaliumschmelze beider Elemente scheidet man das Tellur durch Einleiten von Luft und aus dem Filtrat das Selen durch Ansäuern mit  $\text{HCl}$  ab. Das Tellur bildet zwei Oxyde:  $\text{TeO}_2$  und  $\text{TeO}_3$ .

Das Tellurdioxyd oder das Tellurigesäureanhydrid  $\text{TeO}_2$  stellt eine weiße Masse dar, die bei mäßiger Hitze zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Das Tellurdioxyd sublimiert nicht (Unterschied von  $\text{SeO}_2$ ). In Wasser ist Tellurdioxyd fast unlöslich, wenig löslich in Ammoniak und verdünnten Säuren, dagegen leicht in konzentrierten Säuren und Kalilauge. In mäßig starker Schwefelsäure löst sich das  $\text{TeO}_2$  unter Bildung des basischen Sulfats  $\text{Te}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$ , in Salpetersäure unter Bildung des basischen Nitrats  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ .

Durch Wasser werden diese Verbindungen stark hydrolytisch gespalten unter Abscheidung von unlöslicher telluriger Säure, die bald Wasser abspaltet und das Anhydrid liefert.

Durch Lösen des  $\text{TeO}_2$  in Kalilauge erhält man das Kaliumtellurit,  $\text{K}_2\text{TeO}_3$ . Nur die Tellurite der Alkalien sind in Wasser löslich.

Das Tellurtrioxyd oder Tellursäureanhydrid,  $\text{TeO}_3$ , entsteht durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ . Es ist ein gelbes Pulver, das beim Kochen mit Wasser letzteres nicht mehr aufnimmt; Salpetersäure löst es nicht und kochende konzentrierte Salzsäure kaum, dagegen wird es durch starke Kalilauge in der Wärme (nicht aber durch Natronlauge) gelöst unter Bildung von Kaliumtellurat  $\text{K}_2\text{TeO}_4$ .

Tellursäure,  $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , eine sehr schwache Säure,<sup>2)</sup> erhält man durch Oxydation von telluriger Säure mit Chromsäure und Ausfällen mit konzentrierter Salpetersäure als farblose kristallinische Masse. Die so erhaltene Säure ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in

<sup>1)</sup> W. F. Hillebrand, Review of Am. Chem. Research 11, 83 (1905.)

<sup>2)</sup> Vgl. K. B. Heberlein, Dissert., Basel 1898, S. 105.



Alkohol, wird durch konzentrierte Salzsäure unter Chlorentwicklung in tellurige Säure verwandelt. In Kali- und Natronlauge löst sich die Tellursäure leicht unter Bildung von wasserlöslichen Alkalitelluraten, welche in der wässerigen Lösung stark alkalisch reagieren.

Durch mäßiges Erhitzen des Tellursäurehydrats erhält man die wasserfreie Säure,  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ , als weißes Pulver, das vollständig verschieden ist von der wasserhaltigen Säure. Während diese sich in Wasser und Alkalien leicht löst und durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure vollständig zu telluriger Säure reduziert wird, löst sich die wasserfreie Säure ( $\text{H}_2\text{TeO}_4$ ) nicht in Wasser oder kochender Natronlauge und wird nur spurenweise von kochender konzentrierter Salzsäure angegriffen, löst sich dagegen leicht in warmer Kalilauge.

Nur die Tellurate der Alkalien lösen sich in Wasser, die übrigen stellen meist amorphe, in Säuren lösliche Niederschläge dar.

### Reaktionen auf nassem Wege.

#### A. Tellurige Säure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumtellurit  $\text{K}_2\text{TeO}_3$ .

1.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus sauren Lösungen braunes Gemisch von Tellur und Schwefel<sup>1)</sup> leicht löslich in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

#### 2. Reduktionsmittel.

a)  $\text{SO}_2$  fällt nur aus verdünnter salzsaurer Lösung alles Tellur (schwarz), auch bei Gegenwart von Weinsäure; dagegen fällt  $\text{SO}_2$  aus sehr stark salzsaurer Lösung, auch beim Kochen kein Tellur (Unterschied von Selen). Man verwende Salzsäure von der Dichte 1.175. Aus schwefelsaurer Lösung erzeugt  $\text{SO}_2$  keine Fällung (Unterschied von Selen).

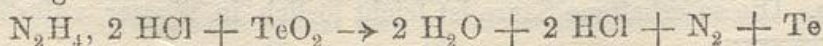
b)  $\text{SnCl}_2$  fällt aus salz- und schwefelsaurer Lösung sofort schwarzes Tellur.

c)  $\text{FeSO}_4$  reduziert weder die tellurige Säure noch die Tellursäure (Unterschied von Selen).

d) Hydroxylaminchlorhydrat (oder -sulfat) erzeugen in Lösungen von telluriger Säure, bei Gegenwart von Mineralsäuren, keine Fällung, dagegen wird nach längerem Kochen der ammoniakalischen Lösung alles Tellur gefällt:



e) Hydrazinchlorhydrat fällt aus saurer und alkalischer Lösung nach längerem Kochen alles Tellur als schwarzes Pulver:



<sup>1)</sup> Vgl. Pellini, C. B. 1909, II, 790.



f) **HJ** (Jodkalium und Salzsäure) erzeugt keine Fällung, sondern eine rotbraune Färbung, die beim Verdünnen der Lösung in Hellgelb umschlägt (Unterschied von Selen).

g) **Zink** (Eisen, Antimon, Zinn, Cadmium, Quecksilber, Blei und Kupfer) fällt schwarzes Tellur.

3. **HCl** erzeugt eine weiße Fällung von  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , löslich im Überschuß (Unterschied von Selen).

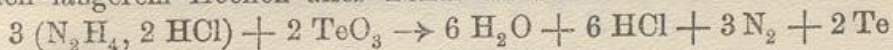
### B. Tellursäure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumtellurat  $\text{K}_2\text{TeO}_4$ .

1. **HCl** erzeugt keine Fällung, entwickelt aber beim Kochen Chlor und beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt tellurige Säure aus.

2.  $\text{H}_2\text{S}$  und Reduktionsmittel wirken in der Wärme wie bei  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ .

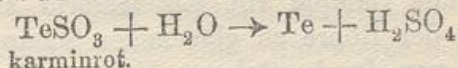
3. **Hydrazinchlorhydrat** fällt aus saurer oder alkalischer Lösung nach längerem Kochen alles Tellur als schwarzes Pulver:



4. **Bleisalze** fallen sehr schwer lösliches Bleitellurat.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Tellurverbindungen geben beim Erhitzen in der oberen Reduktionsflamme metallisches Tellur, das auf der äußeren Bodenfläche eines durch Wasser kaltgehaltenen Reagenzglases als schwarzer Anflug aufgefangen und, wie bei Selen angegeben, in ganz konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden kann. Die Lösung hat eine karminrote Farbe (Unterschied von Selen) und scheidet auf Wasserzusatz schwarzes Tellur ab:



### Nachweis von Selen und Tellur in Erzen.

Man erhitzt das feingepulverte und getrocknete Mineral im Chlorstrom. Dabei entweichen die Chloride des Schwefels, Selen, Tellurs, Arsens, Antimons und Eisens,<sup>1)</sup> welche in einer mit verdünnter Salzsäure beschickten 10-Kugelhöhre aufgefangen werden.

<sup>1)</sup> Bei der Einwirkung des Chlors bilden sich folgende Chlorverbindungen:  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (Sdp.  $138^\circ\text{C}$ ),  $\text{SeCl}_4$  (Sdp.  $200^\circ\text{C}$ , sublimiert),  $\text{TeCl}_4$  (Sdp.  $414^\circ\text{C}$ ),  $\text{AsCl}_3$  (Sdp.  $130^\circ\text{C}$ ),  $\text{SbCl}_3$  (Sdp.  $223^\circ\text{C}$ ).

Durch Wasser werden diese Chloride wie folgt zersetzt:

1.  $2 \text{S}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HCl} + \text{SO}_2 + 3 \text{S}$ ,
2.  $\text{SeCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HCl} + \text{SeO}_2$ ,
3.  $\text{TeCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HCl} + \text{TeO}_2$ ,
4.  $2 \text{AsCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{HCl} + \text{As}_2\text{O}_3$ ,
5.  $2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{HCl} + \text{Sb}_2\text{O}_3$



**Ausführung.** Man bringt das feingepulverte und getrocknete Mineral in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in die aus schwer-schmelzbarem Glase bestehende Zersetzungsröhre *R* (Fig. 29), die einerseits mit der Waschflasche *B*, anderseits mit der mit verd. Salzsäure beschickten 10-Kugelhöhre *Z* verbunden wird. *K* ist ein mit Chlorkalk und Salzsäure beschickter Kippscher Chlorentwickler, *A* ist eine mit Wasser, *B* eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Nun leitet man Chlor in die Röhre *R*.

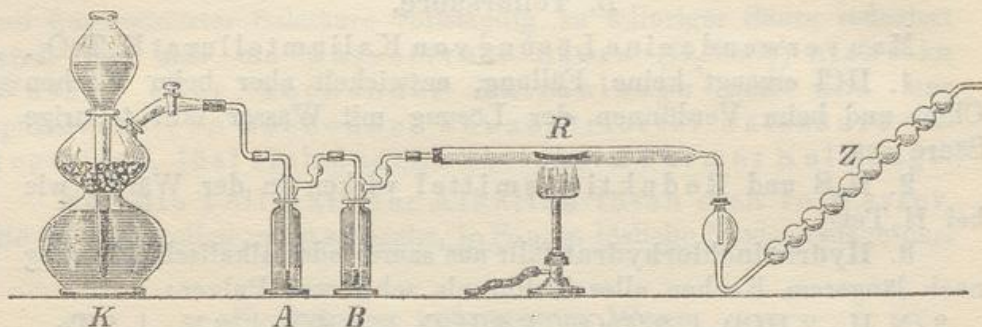


Fig. 29.

Sobald die Luft vertrieben ist, erwärmt man die Substanz anfangs gelinde. Sofort beginnt die Einwirkung, was an der auftretenden Nebelbildung erkannt wird; bald sammeln sich in dem vorderen Teile der Röhre Tropfen von Chlorschwefel, die man durch sorgfältiges Erwärmen in die Vorlage hinüber treibt. Beim weiteren Erhitzen sammelt sich ein weißes Sublimat von Selenchlorid in dem vorderen Teile der Röhre an, das auch durch stärkeres Erhitzen in die Vorlage hinübergetrieben wird. Jetzt erhitzt man das Schiffchen stärker, wobei braune Dämpfe von Eisenchlorid auftreten, die sich im vorderen Teile der Röhre zu glänzenden Schuppen kondensieren. Auch diese treibt man durch stärkeres Erhitzen in die Vorlage. Das Erhitzen des Schiffchens wird aber fortgesetzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Nun wird der Inhalt der 10-Kugelhöhre in eine Porzellanschale gegossen, 0.5 Chlorkalium<sup>1)</sup> zugesetzt und im Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur auf ein kleines Volumen verdampft und mit Zinnchlorür gefällt. Bei Anwesenheit von Tellur entsteht ein schwarzer Niederschlag, der auch Selen enthalten kann. Man filtriert ihn durch Asbest ab, wäscht mit verdünntem HCl, bringt man das Filterchen samt Niederschlag in ein Reagenzglas, kocht mit konzentrierter Salpetersäure, bis keine schwarzen Punkte mehr wahrgenommen werden können, verdünnt mit Wasser und filtriert. Das Filtrat verdampft man im Wasserbade zur Trockene, löst den Rückstand in

<sup>1)</sup> Der Zusatz des Chlorkaliums hemmt die Verflüchtigung des Selen beim Eindampfen, verhindert sie aber nicht ganz.



10 ccm Salzsäure von der Dichte 1.175 und leitet in der Hitze  $\text{SO}_2$ -Gas ein. Etwa vorhandenes Selen fällt als roter Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat verdünnt man stark mit Wasser und leitet abermals  $\text{SO}_2$  bei Siedehitze ein, wobei nun das Tellur als schwarzer Niederschlag ausfällt. Man identifiziert nun sowohl das Selen als auch das Tellur auf trockenem Wege nach S. 540 und 543.

## Platinmetalle.

Ruthenium, Rhodium, Palladium; Osmium, Iridium, Platin.

Das Platin ist schon auf S. 263 besprochen worden.

### Ruthenium Ru. At.-Gew. = 101.7.

Ordnungszahl 44; Dichte 12.26; Atomvolumen 8.30; Schmelzpunkt über  $1950^\circ$ ; Wertigkeit 8, 6, 4, 3 (2).

Eigenschaften: Das metallische Ruthenium ist spröde und läßt sich pulverisieren. Die größte Ähnlichkeit weist das Metall mit dem Osmium auf. Nur von den stark oxydierenden Säuren wird es merklich angegriffen. Ebenso wie das Osmium bildet auch das Ruthenium ein leichtflüchtiges Tetroxyd  $\text{RuO}_4$ , das bei  $25^\circ$  schmilzt und bei  $100^\circ$  siedet. Der Dampf wirkt stark irritierend auf die Schleimhäute.

Das Rutheniumtetroxyd entsteht:

- a) durch Oxydation des Metalls bei  $700-800^\circ$  im Sauerstoffstrom;
- b) beim Erhitzen des Metalls mit Königswasser oder Salpetersäure;
- c) beim Kochen einer Rutheniumsalzlösung mit Permanganat;
- d) beim Durchleiten von Chlor durch eine heiße Ruthenatlösung, die durch Schmelzen des Metalls mit Ätzkali erhalten wird.

Sowohl zum Nachweis wie auch zur Reindarstellung des Metalls ist das Tetroxyd am besten geeignet.

Reaktionen des Tetroxyds: Rutheniumtetroxyd wird durch Salzsäure, deren Dichte größer als 1.16 ist, zum 4-wertigen  $\text{RuCl}_4$  und ev. langsam zum 3-wertigen  $\text{RuCl}_3$  reduziert.

Mit Natronlauge bildet sich eine gelbe Lösung des Ruthenats  $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ , die das Ruthenium in der 6-wertigen Stufe enthält. Beim Ansäuern dieser Lösung entstehen 3- und 4-wertige Rutheniumchloride, neben freiem Tetroxyd.

Thioharnstoff gibt mit einer wässrigen Lösung von Rutheniumtetroxyd eine intensiv blaue Färbung, die meist erst beim Erwärmen entsteht. Rutheniumtetroxyd wird von Alkohol und andern organischen Substanzen augenblicklich zu schwarzem Dioxyd reduziert.



Das Dioxyd des Rutheniums ist beständiger als dasjenige des Osmiums und neigt weniger zur Bildung von kolloiden Lösungen. Die übrigen Oxyde des Rutheniums sind nur als Hydrate bekannt, sie zersetzen sich beim Entwässern.

6-wertiges Ruthenium enthalten die Ruthenate, die nur in alkalischer Lösung beständig sind; in saurer Lösung ist die 3- und 4-wertige Stufe des Rutheniums beständig.

Chloride des Rutheniums. Von den Chloriden des Rutheniums wird durch direkte Chlorierung des Metalls zwischen 300° und 800° nur das  $\text{RuCl}_3$  erhalten. Beim Behandeln des Metalls mit Kochsalz im Chlorstrom entstehen Salze des 4-wertigen Rutheniums:  $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$ .

#### Reaktionen des Rutheniums auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Rutheniumtetroxyd in Salzsäure, die das Ruthenium als  $\text{RuCl}_3$  und als  $\text{RuCl}_4$  enthält.

1. Alkalihydroxyd in der Hitze tropfenweise zugegeben, fällt sofort braunschwarzes Hydroxyd  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  und  $\text{Ru}(\text{OH})_4$ , unlöslich im Überschuß, löslich in kochender  $\text{HCl}$ . Gibt man rasch in der Kälte einen großen Überschuß von Alkali hinzu, so hellt sich die Lösung nur auf (Bildung von Ruthenat), erst beim Kochen fällt langsam das Hydroxyd aus.

2. Alkalikarbonat fällt immer schwarzes Hydroxyd.

3. Schwefelwasserstoff erzeugt sofort (oder nach einiger Zeit, je nach der Acidität) eine Fällung von schwarzem Rutheniumsulfid, unlöslich in Polysulfiden.

Eine vorübergehende Blaufärbung der Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ist dem Entstehen von niederen Oxydationsstufen zuzuschreiben.

4. Reduktionen. Titan-(3)-Chlorid gibt mit sauren Rutheniumlösungen eine blaue Färbung, die das Metall in der 2- oder 1-wertigen Stufe enthalten, nach langem Kochen fällt das Metall aus. Mit Zinnchlorür wird ein brauner Purpur erhalten, aber kein Metall. Zink fällt beim Kochen in saurer Lösung alles Ruthenium als pulveriges Metall. Ebenso Natriumformiat.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

In einer Salpeterperle am Magnesiastäbchen wird Ruthenium nach längerem Schmelzen mit brauner Farbe aufgelöst; der Aufschluß dauert viel länger als beim Osmium. Ebenso mit einer Natriumhydroxyd-Salpeterperle. Die Schmelzen werden in Salzsäure aufgelöst und mit Thioharnstoff auf Ru geprüft.



## Rhodium Rh. At.-Gew. = 102.9.

Ordnungszahl 45; Dichte 12.1; Atomvolum 8.5; Schmelzpunkt 1970°;  
Wertigkeit 3 (2, 4).

**Eigenschaften:** Das Rhodium besitzt die Farbe und den Glanz des Aluminiums. Geschmolzenes Rhodium spritzt beim Erkalten und läuft durch Oxydation blau an. Die Kombination Rhodium-Platin ist das wichtigste Thermoelement für Temperaturen bis über 1000°. Die Löslichkeit des Rhodiums hängt sehr von der Feinheit der Verteilung des Metalls ab.

Das aus der Lösung des Chlorids mittels Ameisensäure oder andern Reduktionsmitteln in der Hitze abgeschiedene Metall ist äußerst fein zerteilt und löst sich etwas in  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ , leicht in kochender Schwefelsäure und noch besser in Königswasser. Wird aber das fein zerteilte Metall stark gegläht, so ist es in Königswasser fast unlöslich, ebenso das kompakte Metall.

Legiert man das Rhodium mit größeren Mengen unedler Metalle, z. B. Blei, Zink, Wismut, so hinterbleibt es beim Auflösen derselben als feines Pulver, das sich in Königswasser leicht löst.

Ziemlich leicht aufschließen läßt sich das Rhodium durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat; es bildet sich hierbei Kaliumrhodiumsulfat  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_6\text{K}_2$ , das sich in Wasser mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von  $\text{HCl}$  rot färbt. Wesentlich rascher verläuft der Aufschluß, wenn man in die Schmelze gleichzeitig Chlor einleitet.

Am besten läßt sich Rhodium aufschließen durch Erhitzen mit Kochsalz im Chlorstrom, dabei bildet sich das rote lösliche  $\text{RhCl}_6\text{Na}_3$ .

**Die Oxyde des Rhodiums:** Das Rhodium bildet drei Oxyde,  $\text{RhO}$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und  $\text{RhO}_2$ , von denen jedoch  $\text{RhO}$  und  $\text{RhO}_2$  nur schwer zu erhalten sind, da sie einen sehr engen Existenzbereich haben und bei 1100° in das beständige  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  übergehen.

Von den Platinmetallen ist das Rhodium das einzige, welches in Lösung nur in einer Wertigkeitsstufe, nämlich in der dreiwertigen auftritt.

Auch das Rhodium ist in wässriger Lösung immer als Komplex, z. B.  $(\text{RhCl}_6)'''$  vorhanden.

### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Alkalihydroxyd tropfenweise zugegeben fällt sofort gelbes  $\text{Rh}(\text{OH})_3$ , leicht löslich im Überschuß und in Essigsäure. Durch Kochen der alkalischen Lösung fällt das Hydroxyd wieder aus und ist nun in Essigsäure nur noch teilweise löslich (Alterung), dagegen vollständig löslich in heißer Salzsäure.

Durch Kochen mit Alkohol fällt aus der Alkalilösung spontan ein schwarzer Niederschlag aus, ebenso wird der Niederschlag von



$\text{Rh}(\text{OH})_3$  beim Kochen mit Alkali plötzlich schwarz, wahrscheinlich infolge Reduktion zum Metall.

2. Alkalikarbonat fällt beim Kochen gelbes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß, löslich in heißer Salzsäure.

3. Schwefelwasserstoff fällt bei längerer Einwirkung in der Kälte, rascher in der Hitze braunes Rhodiumsulfid  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ , löslich in konz.  $\text{HCl}$ , unlöslich in Ammonsulfid und Alkalipolysulfid. Das Sulfid läßt sich auch herstellen durch Kochen der wässrigen Suspension des Hydroxyds mit  $\text{Na}_2\text{S}$ .

4. Ammoniumhydroxyd erzeugt nach einiger Zeit in konzentrierter, chloridhaltiger Lösung eine gelbe Fällung von Chlorpurpureorhodiumchlorid:  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ .

5. Nitrit. Rhodiumlösungen werden durch Natriumnitrit aufgehellt (Bildung des löslichen  $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ ). Verwendet man Kaliumnitrit, oder gibt man Kaliumion zu, so fällt das weißlichgelbe  $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$  aus.

6. Reduktionsmittel:

a) Zinnchlorür gibt einen sehr beständigen rotbraunen Purpur.

b) Titanochlorid fällt in der Hitze sehr fein verteiltes Metall, das sich durch Wasserstoffsuperoxyd wieder lösen läßt.

c) Ameisensäure und Zink fallen gut filtrierbares schwarzes Metall.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Rhodiumverbindungen werden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, ebenso durch Erhitzen mit Soda vor dem Lötrohr zu Metall reduziert.

Spuren von metallischem Rhodium auf dem Platinblech mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen geben eine Schmelze, die in der Hitze rot, in der Kälte gelb ist. Identifizierung des Rhodiums mit Zinnchlorür oder Kaliumnitrit.

Palladium Pd. At.-Gew. = 106.7.

Ordnungszahl 46; Dichte 11.5; Atomvolumen 9.27; Schmelzpunkt  $1557^\circ$ ; Wertigkeit 2, 4; Normalpotential  $\text{Pd}/\text{Pd}^{++} = 0.82$ .

Das Palladium findet sich hauptsächlich als Begleiter des Platins in den typischen Platinerzen. Gelegentlich wird es auch in Golderzen und spurenweise in Silbererzen gefunden.

Im gediegenen Zustande zeigt das Metall die Farbe des Silbers. Aus Lösungen gefällt, stellt es ein schwarzes Pulver dar, welches in hohem Maße die Fähigkeit besitzt, gasförmigen Wasserstoff zu lösen.



So nimmt z. B. Palladiumschwamm bei Zimmertemperatur ca. das 850 fache seines Volumens an Wasserstoff auf. Noch wesentlich größer wird die Lösefähigkeit für den Wasserstoff, wenn das Palladium in kolloidaler Form vorliegt. Nach C. Paal vermag eine ca. 50%ige kolloidale Suspension von Palladium nahezu das 3000-fache ihres Volumens an Wasserstoff aufzunehmen. Aber auch gediegenes Palladium vermag große Mengen von Wasserstoff aufzunehmen, wenn man es in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten läßt oder in wässriger Lösung zur kathodischen Entwicklung von Wasserstoff verwendet.

Gesättigt mit Wasserstoff stellt das Palladium ein kräftiges und ausgiebiges Reduktionsmittel dar, mit welchem zahlreiche Reduktionen in wässriger Lösung sehr bequem ausgeführt werden können. So wird z. B. eine Ferrisalzlösung sehr rasch zur Ferrostufe reduziert, wenn man sie mit einer Palladiumdrahtspirale von ca. 2 g erhitzt, die mit Wasserstoff gesättigt ist. Indigo, Methylenblau und andere Küpenfarbstoffe lassen sich zu den entsprechenden Küpen reduzieren usw.

Andererseits vermag das Palladium zahlreiche Oxydationen zu katalysieren, indem es nach Wieland oxydierbaren Wasserstoff durch Lösung aktiviert und dem Luftsauerstoff oder einem besonderen Oxydationsmittel zur Bildung von Wasser darbietet.

Beim schwachen Glühen an der Luft läuft das Metall infolge oberflächlicher Oxydation blau an; bei stärkerem Glühen zerfällt das Oxyd wieder.

Das Palladium bildet zwei Oxyde, schwarze Pulver, die den Charakter von Basenanhydriden besitzen und zwei Salzreihen bilden: die zweiwertige Pallado- und die vierwertige Palladisalze. Die Palladium(4)verbindungen sind wenig beständig und zeigen die Tendenz, in die zweiwertige Stufe überzugehen: Das Palladioxyd gibt schon beim gelinden Erhitzen die Hälfte seines Sauerstoffs ab. Die Lösung des Palladiumtetrachlorids, welche sich aus dem Dichlorid beim Einleiten von Chlor als braune Lösung bildet, gibt das aufgenommene Chlor schon beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad wieder ab. In der Analyse hat man es daher meistens mit Palladosalzen zu tun.

Verhalten zu Säuren: In der Reihe der Platinmetalle hat das Palladium am wenigsten Tendenz sich zu passivieren und löst sich daher auch am leichtesten in oxydierenden Säuren auf. Es löst sich in der Wärme in verdünnter Salpetersäure zu braunem Palladonitrat  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Schon in der Kälte erfolgt die Auflösung, wenn das Palladium mit größeren Mengen Kupfer, Silber oder unedlen Metallen legiert ist.

Aus Lösungen gefällter Palladiumschwamm wird in der salzsäuren Lösung beim Schütteln mit Luft oder rascher bei Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Weniger leicht erfolgt die Auf-



lösung in der schwefelsauren Lösung. Das beste Lösungsmittel ist Königswasser.

Bemerkung. Palladium wird durch anodische Chlorentwicklung in wässriger Lösung stark angegriffen. Legiert man das Palladium mit steigenden Mengen von Platin, so nimmt der Angriff stetig ab, ohne daß eine Resistenzgrenze sichtbar wird.

Werden dagegen die beiden Metalle gemeinsam kathodisch gefällt, so läßt sich durch anodische Polarisierung in verdünnter Kochsalzlösung der größte Teil des Palladiums aus dem Niederschlag herauslösen.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Palladochlorid  $\text{PdCl}_2$ .

1. Alkalihydroxyd unter Kochen tropfenweise zugegeben, fällt schleimiges rotbraunes Palladiumhydroxyd  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , unlöslich im Überschuß. Gibt man in der Kälte auf einmal einen großen Überschuß von Alkali zu, so bleibt die Fällung aus und die Lösung färbt sich hellgelb. (Kolloide Lösung des Hydroxyds ev. Bildung von Palladat.) Das ausgefällte Hydroxyd ist unlöslich in 2n Essigsäure, löslich in 2n Salzsäure. Es löst sich teilweise auf bei Zugabe von festem Natriumcyanid und Natriumnitrit. Das Palladiumhydroxyd ändert seine Löslichkeit rasch infolge von Alterung.

2. Natriumkarbonat fällt ebenfalls braunes Palladohydroxyd.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren und neutralen Lösungen schwarzes Palladosulfid, unlöslich in Ammonium- und Alkalisulfid.

4. Ammoniumhydroxyd erzeugt eine fleischrote Fällung von  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , die sich in einem Überschuß von Ammoniak farblos auflöst unter Bildung von  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ . Beim Ansäuern mit Salzsäure wird dem Komplex wieder die Hälfte des Ammoniaks entzogen und es bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag, das Palladosamminchlorid, das dem oben erwähnten fleischroten Körper isomer ist.

5. Ammonchlorid erzeugt auch in konzentrierter Lösung keine Fällung. Oxydiert man aber zum vierwertigen Palladium durch Chlorwasser oder durch Ansäuern mit Salpetersäure, so scheidet sich nach und nach alles Palladium als gelbbraunes  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  ab.

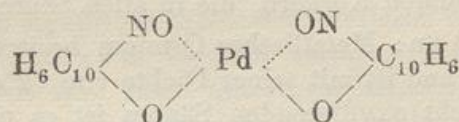
6. Kaliumchlorid fällt nur in konzentrierten Lösungen rotbraunes  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  (reguläre Oktaeder). Nach der Oxydation z. B. mit Chlorwasser fällt das viel schwerer lösliche  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ .



7. Kaliumjodid erzeugt in der sauren Lösung einen Niederschlag von schwarzem Palladojodid,  $\text{PdJ}_2$ . In neutraler Lösung wird der Niederschlag leicht gelöst von Jodion, Cyanion und Alkalien.

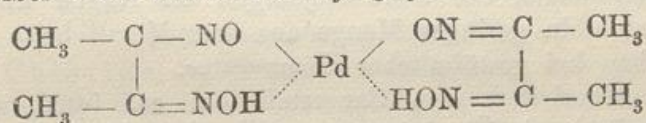
8. Mercuricyanid erzeugt eine gelblichweiße, gelatinöse Fällung von Palladocyanid  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ , schwerlöslich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in einem Überschuß von Alkalicyanid, -nitrit und -hydroxyd. Durch die Verwendung des kaum ionisierten Mercuricyanids als Fällungsmittel wird ein lösend wirkender Überschuß an Cyanion vermieden, während andererseits die Chlorionen (welche in großem Überschuß lösend wirken) vom Mercuriion gebunden werden.

9.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol (eine gesättigte Lösung in 50%iger Essigsäure) gibt nach W. Schmidt<sup>1)</sup> noch in  $9 \cdot 10^{-5}$  molarer Lösung eine voluminöse rotbraune Fällung von Palladonitroso-naphthol:



Unterschied von den andern Platinmetallen.

10. Dimethylglyoxim in 10%iger alkoholischer Lösung fällt kanariengelbes Palladodimethylglyoxim:



leicht löslich in Ammoniak.

11. Reduktionsmittel. Palladoion wird, entsprechend seinem edlen Reduktionspotential, von zahlreichen Reduktionsmitteln sehr leicht zu Metall reduziert, so z. B. durch unedle Metalle wie Zink, Cadmium, Eisen, aber auch schon durch Ferroion-, Cuproionsalze, schweflige Säure, Ameisensäure und Alkohol.

Sehr typisch ist die Reduktion zum Metall durch Kohlenoxyd.<sup>2)</sup>

Mit Zinnchlorür erhält man in salzsaurer Lösung einen braunen Palladiumpurpur.

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 80, 335 (1913).

<sup>2)</sup> Zum Nachweis von CO mit dieser Reaktion saugt man die zu untersuchende Luft zuerst durch eine mit Kalilauge beschickte Waschflasche, um  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$ , welche die Reaktion beeinträchtigen, zu entfernen, dann vermittelt eines fein ausgezogenen Glasröhrchens durch 10 ccm einer Lösung, welche 1 mg  $\text{PdCl}_2$  enthält und mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt ist. Bei Anwesenheit von CO scheidet sich schwarzes Palladium aus und die Lösung wird nach und nach entfärbt (vgl. Potain und Drouin, Compt. rend. 126, S. 938). Bei Gegenwart von viel HCl werden die Palladiumsalze durch CO nicht reduziert, dagegen quantitativ, wenn man die Lösung mit Natriumacetat versetzt.



### Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Palladiumverbindungen hinterlassen beim Glühen Metall. Beim Erhitzen des Metalls in der Kochsalzperle am Magnesiastäbchen<sup>1)</sup> läßt es sich leicht in  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  überführen. Löst man die Perle in Wasser auf und leitet Chlor in die Lösung, so findet starke Farbvertiefung statt, infolge der Bildung von  $(\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Cl}_6)^{-}$ . Bei Anwesenheit von Kaliumion fällt dann das schwerlösliche  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  aus.

### Osmium Os. At.-Gw. = 190.9.

Ordnungszahl 76; Dichte 22.84; Atomvolumen 8.5; Schmelzpunkt 2500°; Wertigkeit 8, 9, 4 (3).

Vorkommen: Als Begleiter des Platins in den Platinerzen, meist legiert mit Iridium als Osmiridium in Form von sehr harten metallisch glänzenden Körnern, die in allen Säuren unlöslich sind.

Eigenschaften: Metallisches Osmium besitzt eine blauweiße, zinkähnliche Farbe und ist mit seiner Dichte von 22.48 der schwerste aller Körper. In nicht oxydierenden Säuren ist es unlöslich.

Oxyde. Das wichtigste Oxyd des Osmiums ist das flüchtige Osmiumtetroxyd,  $\text{OsO}_4$  Smp. 40°; Sdp. 129°, das einen charakteristisch stechenden intensiven Geruch hat, und stark reizend auf die Schleimhäute, besonders diejenigen der Augen wirkt.

Es entsteht in geringer Menge aus dem Metall beim Stehen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Durch Überleiten von Sauerstoff bei ca. 500°, oder nach L. Wöhler<sup>2)</sup> durch Überleiten von  $\text{NO}_2$  bei 300° läßt sich das Metall rasch in das Tetroxyd überführen. Auch beim Behandeln des Metalls mit Salpetersäure oder Königswasser wird es ziemlich rasch zum Tetroxyd oxydiert. Aus den wässrigen Lösungen läßt sich durch starke Oxydationsmittel, wie z. B.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cl}_2$  das Tetroxyd gewinnen. Da das Tetroxyd sehr charakteristische Reaktionen zeigt, geschieht der Nachweis des Osmiums meistens über das Tetroxyd.

Reaktionen des Tetroxyds. Osmiumtetroxyd wird durch Salzsäure, deren Dichte größer als 1.16 ist, zu hellgelben  $\text{OsCl}_4$  reduziert. Leitet man Osmiumtetroxyd in Natronlauge ein, so

<sup>1)</sup> Man verfährt dabei am besten folgendermaßen: Durch Eintauchen eines Magnesiastäbchens in geschmolzenes Kochsalz wird an dessen Ende eine Kochsalzperle erzeugt. An die befeuchtete Perle bringt man etwas von dem zu untersuchenden Metall und erhitzt die Perle nochmals bis zum Schmelzen, so daß das Metall fest an der Perle haftet. Nun bringt man das Magnesiastäbchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, durch welches man Chlor leitet, und erhitzt die Stelle, an welcher sich die Perle befindet, auf schwache Rotglut. Nach dem Erkalten löst man die Perle in Wasser. Vgl. hierzu: M. Zürcher, Diss. E. T. H., Zürich (1929) S. 37.

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. Ch. 149, 297 (1925).



entsteht eine tief braun gefärbte Lösung von Natriumosmiate  $\text{Na}_2\text{OsO}_4$ . Beim Ansäuern dieser Lösung wird wieder etwas Tetroxyd frei und es bildet sich daneben  $\text{OsCl}_4$ .

Thioharnstoff gibt mit einer wässrigen Lösung von Osmiumtetroxyd eine intensiv rote Färbung. Die Reaktion wird am besten ausgeführt, indem man einen Glasstab mit Thioharnstofflösung in den Tetroxyddampf hält.

Rhodankali gibt mit Lösungen von Osmiumtetroxyd eine blaue Färbung, die in Äther löslich ist.

Kaliumjodid reduziert das Osmium des Tetroxyds zur vierwertigen Stufe unter Jodabscheidung; gleichzeitig bilden sich Osmiumjodide, die sich im überschüssigen KJ grün lösen. Schüttelt man das abgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff aus, so bleibt die grüne Färbung bestehen.

Das Osmiumtetroxyd ist sehr empfindlich gegen Verunreinigungen und schon Spuren organischer Substanz reduzieren es unter Abscheidung von Metall und Dioxyd. Deshalb verfärben sich wässrige Lösungen des Tetroxyds sehr rasch unter Abscheidung des schwarzen Dioxyds, das aber teilweise kolloid in Lösung bleibt. Das fein verteilte Dioxyd wird schon durch Luftsauerstoff wieder teilweise zum Tetroxyd oxydiert.

Osmiumtrioxyd ist im freien Zustand nicht bekannt, sondern nur in Form der Alkalisalze des 6-wertigen Osmiums, der Osmiate, die in alkalischer Lösung beständig sind.

Die Chloride des Osmiums lassen sich nur auf trockenem Wege herstellen, das  $\text{OsCl}_3$  und  $\text{OsCl}_4$  sind wasserlöslich und in wässriger Lösung ziemlich beständig, das  $\text{OsCl}_2$  ist unlöslich in Wasser. Alle Osmiumlösungen scheiden bei längerem Stehen schwarzes Metall und Dioxyd ab.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine frische Lösung von  $\text{OsCl}_4$ , die erhalten wird durch Einleiten von Osmiumtetroxyd in konz. Salzsäure. Die Lösung enthält oft noch etwas  $\text{OsO}_4$ , wodurch sie nach einiger Zeit braun wird, wahrscheinlich infolge Zersetzung durch Spuren organ. Substanz und Bildung einer kolloiden Lösung des Dioxyds.

1. Alkalihydroxyd fällt in der Hitze schwarzes Hydroxyd  $\text{Os}(\text{OH})_4$  aus, das sich in sehr konzentrierter Lauge mit hellroter Farbe wieder löst.

2. Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid und Ammonsulfid fallen in der Wärme rasch schwarzes Sulfid; beim Einleiten von Schwefelwasserstoff tritt vorübergehend eine Blaufärbung auf, die wahrscheinlich auf einer Reduktion zu niederwertigen unbeständigen Oxydationsstufen beruht.



3. Natriumkarbonat fällt in der Hitze braunschwarzes Hydroxyd.

4. Reduktionsmittel:

a) Zinnchlorür reduziert zu Metall, das aber als fein verteilter Purpur gelöst bleibt.

b) Titanochlorid fällt sehr fein verteiltes Metall, das sich aber bei längerem Stehen unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs wieder teilweise löst.

c) Metallisches Zink in saurer Lösung fällt sehr fein verteiltes Metall, die Reaktion verläuft nicht immer quantitativ. Am sichersten verläuft die Reduktion mit Zink, wenn man von einer schwach alkalischen Osmiatlösung ausgeht.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Liegt das Osmium als kompaktes Osmiridium vor, so muß es zuerst durch Zusammenschmelzen mit der 10- bis 20-fachen Menge Zink in einen fein verteilten Zustand übergeführt werden. Zur Ausführung<sup>1)</sup> der Verteilung werden die Osmiridiumstücke in dünnes Zinkblech eingewickelt, welches in einem unglasierten Tiegel unter einer Schmelze von ca. gleichen Teilen NaCl und KCl während etwa einer halben Stunde unter häufigem Umschwenken bis beinahe zum Siedepunkt des Zinks erhitzt wird. Nach dem Auflösen des Zinks bleibt das Osmiridium als sehr fein verteiltes Material zurück.

Bringt man eine Perle von Salpeter, die sich an einem Magnesiastäbchen befindet, etwas metallisches Osmium und erhitzt die Perle ganz schwach über einer kleinen Flamme, bis der Salpeter eben zum Schmelzen kommt, so wird die Perle sofort braun, und es entweicht Osmiumtetroxyd, erkennbar am Geruch. Erhitzt man länger, entweicht alles Osmium und die Perle wird wieder farblos. Schmilzt man in derselben Weise eine Natriumhydroxyd-Salpeterperle, dann bleibt das Osmium als Osmiat gebunden, beim Ansäuern der Schmelze wird Tetroxyd frei, das durch die Rotfärbung mit Thioharnstoff und durch die Grünfärbung mit Jodid erkannt wird.

In einer Schmelze von gleichen Teilen Natriumnitrit und Kaliumnitrat wird bei 300° das Osmium in wenigen Minuten aufgelöst, Ruthenium nur sehr langsam. Die Schmelze wird am besten ausgeführt in einem Glühröhrchen, welches sich in einem Metallbad von 300° befindet.

Beim Erhitzen des Metalls mit Kochsalz im Chlorstrom bildet sich das lösliche  $\text{Na}_2\text{OsCl}_6$ .

<sup>1)</sup> Vgl. M. Zürcher, Diss. E. T. H., Zürich (1929).



### Iridium Ir. At.-Gew. = 193.1.

Ordnungszahl 77; Dichte 22.4; Atomvolumen 8.6; Schmelzpunkt 2360°; Wertigkeit 4, 3, (2, 1).

Vorkommen: Meistens mit Osmium legiert als Osmiridium in den Platinerzen. Iridium findet sich bisweilen als harte Blättchen im Münzgold eingelagert, vgl. Mylius.<sup>1)</sup>

Eigenschaften: Metallisches Iridium ist in Königswasser sehr schwer löslich. Mit Kochsalz lose gemischt und im Chlorstrom erhitzt wird es in das  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  übergeführt, das sich in Wasser mit rotbrauner Farbe löst. Dabei geht meistens etwas Iridiumchlorid durch Sublimation verloren. Durch schmelzendes Kaliumpyrosulfat wird es nicht aufgeschlossen (Unterschied von Rhodium). Durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd und Salpeter wird es in das  $\text{IrO}_2$  übergeführt, das sich nachher in Königswasser gut löst. Noch besser läßt es sich aufschließen durch Schmelzen mit Kaliumchlorat in Silbertiegel. Das entstehende  $\text{IrO}_2$  löst sich auf in konz. Salzsäure.

Vom Iridium sind folgende Oxyde bekannt:

$\text{IrO}_2$  ist das beständigste und wird erhalten aus  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  und Alkali. Es zeigt starke Tendenz kolloide tiefblaue Lösungen zu bilden, die besonders in Gegenwart von Alkali sehr stabil sind. Das wasserfreie Oxyd löst sich langsam in Salzsäure.

$\text{Ir}_2\text{O}_3$  ist wasserfrei unbeständig und zerfällt bei 1000° in Metall und Dioxyd.

$\text{IrO}_3$  ist frei von Alkali nicht herstellbar, es entsteht bei der anodischen Oxydation von  $\text{IrCl}_4$ -Lösungen.

### Die Chloride des Iridiums.

$\text{IrCl}_3$  entsteht durch direkte Chlorierung des Metalls bei 600°, es ist beständig zwischen 100° und 760° und zeigt je nach der Herstellungsart verschiedene Farben: grün, gelb, rot.

$\text{IrCl}_2$  ist beständig zwischen 763° und 773° in Chloratmosphäre; es bildet braune Kristalle, die unlöslich sind in Säuren und Laugen.

$\text{IrCl}$  ist beständig zwischen 773° und 798° in Chloratmosphäre; es besteht aus roten Kristallen, welche sich in Säuren und Laugen nicht lösen.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung des durch Chlor-Kochsalzaufschluß erhaltenen Natriumiridiumchlorids  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ .

1. Alkalihydroxyd und Alkalikarbonat fallen beim Kochen mit Iridiumchlorid blauschwarzes Hydroxyd,  $\text{Ir}(\text{OH})_3$  und  $\text{Ir}(\text{OH})_4$ .

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 70, 229 (1911).



Die überstehende Lösung ist immer durch kolloides Hydroxyd (von verschiedenen Oxydationsstufen) tief blau gefärbt.

2. Schwefelwasserstoff entfärbt die Iridiumlösung durch Reduktion und fällt bei längerem Einleiten dunkelbraunes Iridiumsulfid. Rascher und quantitativ fällt das Sulfid aus, wenn man die Lösung mit einigen Körnchen Natriumsulfid versetzt und nachher ansäuert. Das so ausgefallte Sulfid ist unlöslich in Polysulfiden.

3. Ammonsulfid erzeugt keine Fällung.

4. Kaliumchlorid fällt nur aus Ir(4)-Lösungen schwarzbraunes  $K_2IrCl_6$ .

5. Ammonchlorid fällt das entsprechende dunkelrote Ammoniumsalz  $(NH_4)_2IrCl_6$ . Rubidium und Cäsiumchlorid fallen die entsprechenden Salze, die dunkler gefärbt und schwerer löslich sind. Lösungen des 3-wertigen Iridiums geben diese schwerlöslichen Salze nicht.

6. Leitet man in eine schwach saure Iridiumlösung Chlor ein, so färbt sich diese vorübergehend tief rotviolett infolge Bildung höherer unbeständiger Chloride.<sup>1)</sup> Fällt man aus einer Iridiumchloridlösung das Iridiumchlorid mit Natriumkarbonat unter Kochen und leitet dann in die Suspension vorsichtig Chlor ein, so bilden sich ebenfalls vorübergehend höhere unbeständige Oxydationsprodukte von tiefblauer Farbe.

### Reduktionen.

Hydroxylamin reduziert das 4-wertige zum 3-wertigen Iridium.

Titanchlorür und Zinnchlorür entfärben die Lösungen, scheiden aber kein Metall ab. Zur Abscheidung des Metalls verwendet man am besten Zink in schwach saurer Lösung oder Natrium-Formiat.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Metallisches Iridium mit Kochsalz im Chlorstrom erhitzt gibt rotes wasserlösliches  $Na_2IrCl_6$ . Erhitzt man etwas stärker, so setzen sich an den kälteren Teilen des Rohres flüchtige Iridiumchloride als rotes oder blauschwarzes Sublimat ab.

Schmilzt man Iridium mit Kaliumchlorat im Silbertiegel und raucht die Schmelze mit Salzsäure ab, so bleibt das in Wasser unlösliche schwarzbraune  $K_2IrCl_6$  zurück, löslich mit brauner Farbe in konz. Salzsäure.

### Trennung der Platinmetalle.

Für die Trennung der Platinmetalle existieren eine Reihe von Methoden, auf die hier nur verwiesen werden kann. Grundlegend auf diesem Gebiete sind neben den inhaltsreichen Arbeiten von Claus

<sup>1)</sup> W. Palmaer, Z. f. anorg. Ch. 10, 358 (1895).



die Arbeiten von Sainte-Clairedeville, Debray<sup>1)</sup> und Stas.<sup>2)</sup> Mylius und Dietz<sup>3)</sup> geben einen Trennungsgang an, der zur qualitativen Orientierung gute Dienste leistet, und der auf S. 558 in Tabellenform wiedergegeben ist, erwähnt seien ferner die Arbeiten von F. Mylius und A. Mazzucchelli<sup>4)</sup> über die Analyse von Handelsplatin.

Einen Analysengang, der sich mehr für quantitative Zwecke eignet, beschreibt L. Duparc.<sup>5)</sup> Einen Trennungsgang, der die Destillation des Osmiums mit Stickstoffdioxid verwendet, beschreiben L. Wöhler und L. Metz.<sup>6)</sup> Im folgenden ist aus den genannten Arbeiten ein Analysengang zusammengestellt, der eine rasche qualitative Übersicht gestattet und auch für quantitative Analysen ausgebaut werden kann.

Die Metalle müssen als fein verteiltes Pulver vorliegen; liegen kompakte Stücke vor (z. B. Osmiridium), so werden sie durch Auflösung in Zink und Weglösen des letzteren in feine Verteilung übergeführt. (Siehe Osmiridium S. 554.)

---

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. III, 439 (1859).

<sup>2)</sup> Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures (1878).

<sup>3)</sup> B. 31, 3187 (1898).

<sup>4)</sup> Z. anorg. Ch. 89, 1 (1914).

<sup>5)</sup> Helv. 2, 324 (1919).

<sup>6)</sup> Z. anorg. Ch. 172, 167 und 161, 1 (1927).



# Einfacher Gang zur Aufreinigung der Platinmetalle.

Nach F. Mylius und R. Dietz, B. 31, 3187 (1898).

Die sechs Platinmetalle, nebst Gold und Quecksilber, seien in chlorhaltiger Lösung. Man bringt die Lösung in eine kleine Retorte, versetzt mit verdünnter  $\text{HNO}_3$ , erhitzt zum Sieden und leitet die Dämpfe in Natronlauge.

## Destillat.

Fällt sich die Natronlauge gelb, so kann Os vorhanden sein. In diesem Falle bemerkt man beim Ansäuern mit  $\text{HCl}$  den Geruch von  $\text{OsO}_4$ . Fügt man hierauf wenig  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hinzu und erwärmt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Osmiumsulfid Os.

Nach dem Erkalten fügt man einige Kubikzentimeter Äther hinzu, schüttelt und trennt beide Schichten im Scheidetrichter. Man wiederholt das Ausschütteln mit Äther, bis letzterer farblos erscheint.

Wässrige Lösung (enthält die übrigen Metalle).

Man versetzt mit Ammoniumacetat und freier Ameisensäure und kocht mehrere Stunden am Rückflußkühler, filtriert und wäscht mit Ammoniumacetat und  $\text{H}_2\text{O}$  aus.

Niederschlag (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru Hg).

Man trocknet den Niederschlag und glüht im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom, wobei vorhandenes Hg verdampft und sich an den kälteren Teilen der Röhre als grauer Metallbeschlag niederschlägt. Der Glührückstand wird nach dem Erkalten mit heißer Salzsäure ausgekocht, um eventuell Sn und andere durch Ameisensäure gefällte Metalle zu entfernen. Der getrocknete Rückstand wird hierauf mit Kochsalz innig vermischt und bei dunkler Rotglut im feuchten Chlorstrom erhitzt (die Masse darf hierbei nicht schmelzen), in Wasser<sup>2)</sup> gelöst, die rotbraune Lösung mit Salmiaklösung versetzt, solange eine Fällung entsteht und filtriert.

Niederschlag ( $\text{NH}_4$ , PtCl<sub>4</sub>,  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ ).

Man löst in warmem  $\text{H}_2\text{O}$ , fügt salzsaures Hydroxylamin hinzu, läßt erkalten, fällt wieder mit Salmiak und filtriert.

Niederschlag Lösung  $\text{IrCl}(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{RuCl}(\text{NH}_3)_2$ .

( $\text{NH}_4$ , PtCl<sub>4</sub>).

Man verdampft zur Trockene, glüht im Wasserstoffstrom, laugt die Masse mit Wasser aus und schmilzt die abfiltrierten Metalle mit  $\text{KOH}$  und  $\text{KNO}_3$  im Silbertiegel, löst in  $\text{H}_2\text{O}$  und filtriert vom blauen Rückstand ab.

Rückstand Lösung

Ir ( $\text{OH}$ ), NaCl und erhitzt in  $\text{Cl}_2$  Strom, löst in  $\text{H}_2\text{O}$  und fällt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : Schwarzer Niederschlag zeigt an Ir.

Man mischt mit  $\text{NaOH}$  in der Kälte m. Cl, destilliert aus einer Retorte u. fängt die Dämpfe in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol auf. Eine gelbbraune Färbung zeigt Ru an. Man bestätigt dies, indem man  $\text{NH}_3$  u. ein wenig  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hinzufügt und erwärmt, wobei eine intensiv violette Färbung eintritt. Ru.

enthält  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ . Man sättigt in der Kälte m. Cl, destilliert aus einer Retorte u. fängt die Dämpfe in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol auf. Eine gelbbraune Färbung zeigt Ru an. Man bestätigt dies, indem man  $\text{NH}_3$  u. ein wenig  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hinzufügt und erwärmt, wobei eine intensiv violette Färbung eintritt. Ru.

wird vernachlässigt.

Man verdampft mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  langsam zur Trockene und kristallisiert den Rückstand aus möglichst wenig warmer verdünnter  $\text{NH}_3$ -Lösung. Unlösliche dunkle Flocken werden abfiltriert: sie enthalten meist Ruthenium. Nach dem Erkalten scheidet sich das Rhodium als Chloropurpureochlorid in gelblichen Kristallen aus, die abfiltriert werden: Kristalle  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$ . Mutterlauge

Sie sind löslich in heißer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe. Man schließt einen kleinen Teil mit  $\text{NaCl}$  und Cl auf, löst in  $\text{H}_2\text{O}$  und erhält eine rosarote Lösung, die in verdünntem Zustand nicht durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt wird. Rh.

enthält das Palladium als Palladiumammoniak(4)chlorid:  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ . Man übersättigt mit starker Salzsäure, wobei kristallinisches Palladiumammoniak(2)chlorid  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  ausfällt. Dieses wird abfiltriert, getrocknet, im H-Ström gegläht und das zurückbleibende Metall in konz. Salpetersäure gelöst. Nach vorsichtigem Verdampfen der braunen Lösung und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser, versetzt man die Lösung mit Quecksilbercyanid. Gelbe Fällung zeigt an: Pd.

<sup>2)</sup> Chromsäure kann in die ätherische Lösung mit gelber beziehungsweise blauer und  $\text{FeCl}_3$  mit gelber Farbe übergehen. <sup>3)</sup> Bleibt bei der Extraktion der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein Rückstand, so ist er abzufiltrieren und nochmals nach dem gleichen Verfahren aufzuschließen; gelingt das nicht vollständig, so ist der nun bleibende Rückstand auf Iridium und Ruthenium zu verarbeiten (Schmelzen mit  $\text{KOH}$  und  $\text{KNO}_3$ ).

Bemerkung: Mylius und Dietz haben hervor, daß nach diesem Gange keine quantitative Trennung erzielt werden kann, daß sie aber zur ersten Orientierung recht gute Dienste leistet.







