



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Rhodium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

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 spratzt 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 $HCl + H_2O_2$, leicht in kochender Schwefelsäure und noch besser in Königswasser. Wird aber das fein zerteilte Metall stark geglüht, 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 $Rh_2(SO_4)_6K_2$, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von 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 $RhCl_6Na_3$.

Die Oxyde des Rhodiums: Das Rhodium bildet drei Oxyde, RhO , Rh_2O_3 und RhO_2 , von denen jedoch RhO und RhO_2 nur schwer zu erhalten sind, da sie einen sehr engen Existenzbereich haben und bei 1100° in das beständige Rh_2O_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. $(RhCl_6)^{'''}$ vorhanden.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Alkalihydroxyd tropfenweise zugegeben fällt sofort gelbes $Rh(OH)_3$, 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

Rh(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 Rh_2S_3 , löslich in konz. HCl, unlöslich in Ammonsulfid und Alkalipolysulfid. Das Sulfid lässt sich auch herstellen durch Kochen der wässrigen Suspension des Hydroxyds mit Na_2S .

4. Ammoniumhydroxyd erzeugt nach einiger Zeit in konzentrierter, chloridhaltiger Lösung eine gelbe Fällung von Chlorpurpleor rhodiumchlorid: $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$.

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 Wasserstoffsperoxyd wieder lösen lässt.

c) Ameisensäure und Zink fallen gut filtrierbares schwarzes Metall.

Reaktionen auf trockenem Wego.

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°; 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.