



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Trennung der Platinmetalle

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

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.¹⁾ 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

¹⁾ W. Palmaer, Z. f. anorg. Ch. 10, 358 (1895).

die Arbeiten von Sainte-Clairedeville, Debray¹⁾ und Stas.²⁾ Mylius und Dietz³⁾ 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. Mazzucchelli⁴⁾ über die Analyse von Handelsplatin.

Einen Analysengang, der sich mehr für quantitative Zwecke eignet, beschreibt L. Duparc.⁵⁾ Einen Trennungsgang, der die Destillation des Osmiums mit Stickstoffdioxyd verwendet, beschreiben L. Wöhler und L. Metz.⁶⁾ 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.)

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. III, 439 (1859).

²⁾ Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures (1878).

³⁾ B. 31, 3187 (1898).

⁴⁾ Z. anorg. Ch. 89, 1 (1914).

⁵⁾ Helv. 2, 324 (1919).

⁶⁾ 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 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 HCl den Geruch von 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 H_2O 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 Wasser²⁾ gelöst, die rotbraune Lösung mit Salmiaklösung versetzt, solange eine Fällung entsteht und filtriert.

Niederschlag (NH_4 , PtCl₄, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$).

Man löst in warmem H_2O , fügt salzsaures Hydroxylamin hinzu, läßt erkalten, fällt wieder mit Salmiak und filtriert.

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

(NH_4 , PtCl₄).

Man verdampft zur Trockene, glüht im Wasserstoffstrom, laugt die Masse mit Wasser aus und schmilzt die abfiltrierten Metalle mit KOH und KNO_3 im Silbertiegel, löst in H_2O und filtriert vom blauen Rückstand ab.

Rückstand Lösung

Ir (OH),

Man mischt mit NaOH und erhitzt in Cl -Strom, löst in H_2O und fällt mit NH_4Cl : Schwarzer Niederschlag zeigt an Ir.

enthält K_2RuO_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 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 NH_3 langsam zur Trockene und kristallisiert den Rückstand aus möglichst wenig warmer verdünnter 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 $\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$. Mutterlauge

Sie sind löslich in heißer konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Man schließt einen kleinen Teil mit NaCl und Cl auf, löst in H_2O und erhält eine rosarote Lösung, die in verdünntem Zustand nicht durch NH_4Cl 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.

²⁾ Chromsäure kann in die ätherische Lösung mit gelber beziehungsweise blauer und FeCl_3 mit gelber Farbe übergehen. ³⁾ Bleibt bei der Extraktion der Schmelze mit H_2O 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 KOH und 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.

Os Ru Pt Pd Ir Rh	Behandeln mit NO_2 bei 300°	Os destilliert ab als OsO_4 , wird in NaOH aufgefangen und mit Zink zu Metall reduziert
Ru Pt Pd Ir Rh	Behandeln mit O_2 bei 700°	Ru destilliert als RuO_4 Behandlung wie Os
Pt Pd Ir Rh (Oxyde)	sind jetzt zum Teil als Oxyde vorhanden und werden im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert.	
Pt Pd Ir Rh (Metalle)	mit NaCl im Chlorstrom auf 400° erhitzt, wobei komplexe Chloride gebildet werden. Mit Hydroxylaminchlorhydrat werden Pd und Ir zur 2- und 3-wertigen Stufe reduziert, in welcher sie mit KCl nicht gefällt werden. Zugabe von festem $\text{KCl}^1)$	Pt fällt aus als K_2PtCl_6
Pd Ir Rh	Oxydation durch Einleiten von Chlor, wodurch Pd und Ir zur 4-wertigen Stufe oxydiert werden und mit KCl ausfallen	K_2PdCl_6 und K_2IrCl_6 fallen aus. Lösen in Salzsäure, reduzieren mit Na-Formiat oder Zink. HNO_3 löst aus dem Gemisch der Metalle Pd Rückstand Ir
Rh	wird ausgefällt mit KNO_2	Rh fällt aus als $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$

¹⁾ Anstatt mit KCl arbeitet man vorteilhafter mit RbCl , da die entsprechenden Niederschläge schwerer löslich sind.

¹⁾ Anstatt mit KCl arbeitet man vorteilhafter mit RbCl, da die entsprechenden Niederschläge schwerer löslich sind.

