

VII. *Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle, und über das Verfahren zur Zerlegung der natürlichen Platinlegirungen oder Platinerze; von J. J. Berzelius.*
(Aus den *Kongl. Vetensk. Acad. Handling.* für 1828.)

Die älteren Chemiker sahen alle im Platinsande vorkommenden gediegenen Metalle, mit Ausnahme des Goldes, für Platin an, bis Collet-Descostils die Aufmerksamkeit auf zwei neue Körper lenkte, auf ein blaues Sublimat, welches er beim Glühen des Platins in Berührung mit der Luft erhielt, und auf den rothfärbenden Stoff im Platinsalmiak, welchen er der Gegenwart eines einzigen neuen, von ihm mit keinem besonderen Namen belegten Metalles zuschrieb*). Noch während Collet-Descostils mit seinen Versuchen beschäftigt war, unternahmen Fourcroy und Vauquelin**), unterrichtet von dem Vorhaben des Ersteren, eine ähnliche Untersuchung, und entdeckten dabei mehrere Eigenschaften des für neu gehaltenen Metalls, welches sie *ptène* nannten, warfen aber, wie Collet-Descostils, alle bis dahin unbekannten Begleiter des Platins hierin zusammen. Wollaston entdeckte kurz darauf das Palladium und später das Rhodium, und zeigte dabei, wie man diese Metalle aus dem in Königswasser auflöslichen Theil des Platinsandes erhalten könne***). Tennant, welcher sich mit dem in Königswasser unlöslichen Theil des Platinerzes beschäftigte, entdeckte fast zu derselben Zeit das Iridium und das Osmium†); und nun sahe man, daß es hauptsächlich diese Metalle gewesen waren, welche die von den französischen Chemikern bei ihren Versuchen beschriebenen Erscheinungen hervorgebracht hatten.

*) *Annales de chimie*, XLVIII. p. 153.

**) *Annales de chimie*, T. XLVIII. 177. XLIX. 188. 219u. T. L. 5.

***) *Philosoph. Transact.* f. 1804. p. 419. 426.

†) *Philosoph. Transact.* f. 1804. p. 412.

Obgleich man auf diese Weise Vorschriften zur Abscheidung und Reinigung eines jeden dieser Metalle erhalten hatte, so waren die angegebenen Behandlungsweisen doch nicht von der Art, daß sie zur Analyse des Platinsandes hätten angewendet werden können; denn, wie man aus dem Folgenden ersehen wird, sind die Eigenschaften dieser Metalle im Allgemeinen zu wenig studirt worden, als daß sich nach ihnen der Plan zu einer zuverlässigen Analyse entwerfen ließe. Auch sieht man nicht ohne Verwunderung, daß unter der großen Zahl von mehr oder weniger interessanten Mineralproducten, mit deren Zerlegung die Chemiker sich beschäftigten, nicht ein einziger Versuch zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Platinsandes vorkommt.

Da man das Platin vor vier Jahren in dem Goldsande am Ural in solcher Menge angetroffen hat, daß die Förderung desselben einträglich zu werden verspricht, so hat sich dadurch die Aufgabe gestellt: die Güte dieses Platinerzes im Vergleich zu der des brasilianischen zu ermitteln, und die Verhältnisse seiner Bestandtheile zu bestimmen. Die Verschiedenheit in den Resultaten, welche anfangs einige russische Bergleute, späterhin Laugier und neuerlich Osann erhalten haben, zeigt deutlich, daß man in der Kenntniß von diesen Metallen noch nicht so weit gediehen ist, um ein zuverlässiges analytisches Resultat zu erlangen. Die russische Regierung hat mehreren Chemikern in Europa Proben von den sibirischen Platinerzen zugesandt, mit dem Ersuchen, dieselben zu analysiren. Die Arbeit, deren Resultate ich hier der Königlichen Academie vorlege, verdankt ihre Entstehung einer ähnlichen Aufforderung, welcher ich um so lieber Folge geleistet habe, als diese Gattung von Versuchen für mich gänzlich neu gewesen sind *).

*) Hr. von Cancrin, Kaiserlich Russischer Finanzminister, liefs mir durch den in Stockholm residirenden K. Russ. Gesandten, Grafen von Suchtelen, ein halbes Pfund Platinsand, zur Hälfte

deßs bekenne ich, es nicht geahnet zu haben, daß eine so weitläufige Arbeit erforderlich seyn würde, um mit einiger Sicherheit bei den Analysen zu dem Endresultat zu gelangen. Bei den ersten Versuchen zu der Analyse fand ich bald, daß ich der Sache nicht gewachsen war; es boten sich Erscheinungen dar, zu deren Erklärung mir jeder Leitfaden fehlte, und dadurch war es unmöglich gemacht, die Vorzüge der bisher versuchten Methoden zu vergleichen. Dieß bewog mich, das Verhalten der in dem Platinsande vorkommenden Metalle einzeln zu studiren, um so durch die erlangte Kenntniß die zuverlässigsten Methoden zur Trennung dieser Metalle auszuwählen.

1. Rhodium.

Außer Wollaston's ersten Versuchen, sind mir über dieses Metall keine bekannt, als die, welche ich vor fünfzehn Jahren in Thomson's *Annals of philosophy*, T. III. p. 252. bekannt gemacht habe, welche aber, wie ich jetzt gefunden, einige unrichtige Angaben enthalten, besonders in Betreff der Chlorüre und des Atomengewichts dieses Metalles. Um die Verbindungen dieses Metalles genauer kennen zu lernen, ist es also nöthig, das Atomengewicht desselben auszumitteln, und zu bestimmen, in welchen Verhältnissen es sich mit Chlor und Sauerstoff verbinde.

Atomengewicht und Chlorverbindungen des Rhodiums.

Da die rothen Salze des Rhodiums niemals untersucht worden waren, so beschloß ich die Zusammensetzung derselben zu bestimmen, zunal ich mir hievon zur Berechnung des Atomengewichts dieses Metalles sicherere Data versprach, als meine früheren Versuche gege-

von *Nischne Tagilsk*, zur Hälfte von *Goroblagodat*, zustellen, mit der Bitte, diese Erze zu analysiren und die Resultate darüber ihm mitzutheilen.

ben hatten. Die Schwierigkeit bestand nur darin, diese Salze aus einer Portion metallischen Rhodiums zu erhalten, da bekanntlich das Rhodium in Königswasser unlöslich ist, und man sie mit dem auf trocknen Wege gebildeten Oxyde nicht bekommt. Es glückte mir jedoch auf folgende Weise. Ich mengte fein geriebenes metallisches Rhodium entweder mit Chlorkalium oder mit Chlornatrium, rieb es recht innig damit zusammen, und erhitzte nun das Gemenge in einem Strom von Chlorgas. Hiezu wurde das Gemenge in eine, aus einem Barometerrohre geblasene Glaskugel gebracht, und, unter Erhitzung der Kugel mittelst einer Weingeistlampe, Chlorgas über dasselbe geleitet. Die Vereinigung geschah am besten, als die Kugel am Boden gelinde geglüht wurde. Da es nicht zu erkennen war, wann das Rhodium kein Chlorgas mehr absorbirte, so unterhielt ich den Versuch jedesmal einige Stunden lang; wobei aber dennoch die nicht gut geriebenen Metalltheile unverändert zurückblieben.

Nach dem Erkalten war die Salzmasse in der Kugel zusammengebacken und roth. Sie wurde in sehr wenig warmen Wassers gelöst, filtrirt und durch Alkohol gefällt; dann wurde der rothe Niederschlag auf ein Filtrum gebracht, und, zur Fortschaffung alles überschüssigen Chlorkaliums oder Chlornatriums, mit Alkohol von 0,84 spec. Gewicht gewaschen. Hiebei blieb allemal etwas von dem Salze in Alkohol gelöst, obgleich dasselbe, wenn es sich einmal in fester Gestalt abgesetzt hat, in Alkohol unlöslich zu seyn scheint. Beim Abdestilliren der alkoholischen Lösung wurde der grösste Theil des Rhodiums zu Metall reducirt.

Das Natriumsalz. Diefs Salz schmilzt in seinem Krystallwasser, und wurde deshalb auf dem Sandbade getrocknet, bis es eine trockne Masse bildete. Beim Trocknen verlor es 30 Procent von seinem Gewichte. Um die letzten Antheile des Wassers zu vertreiben, wurde das getrocknete Salz in eine kleine, aus einem Barome-

terrohre geblasene, gewogene Glaskugel gebracht, darin bis nahe zum Glühen erhitzt, und dabei fortwährend Chlorgas darüber geleitet, so lange als dieses noch eine Spur von Feuchtigkeit mit sich führte. Das Gewicht des so getrockneten Salzes wurde alsdann genau bestimmt.

Die Analyse geschah auf die Weise, daß ein Strom von trockenem Wasserstoffgas durch die Kugel geleitet wurde. Da dieses Gas aus undestillirtem Zink bereitet worden war, und es also möglicherweise etwas Arsenikwasserstoffgas enthalten konnte, so ging es, um von diesem befreit zu werden, zuerst durch ein Gefäß, worin ein mit gesättigter Quecksilberlösung befeuchtetes und zusammengewickeltes Stück Leinwand befindlich war, und alsdann über Chlorcalcium. Die Kugel wurde mittelst einer Weingeistlampe erhitzt, worauf das Metallsalz sich bald zersetzte, Salzsäure fortging, und das Metall reducirt zurückblieb. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis das herausströmende Wasserstoffgas, beim Halten über einem mit Ammoniak befeuchteten Glasstöpsel oder beim Hineinleiten in eine etwas Ammoniak enthaltende Flasche, nicht mehr die geringsten Anzeigen von Salmiakdämpfen gab.

Nach dem Erkalten des Apparats hatte das darin gebliebene Wasserstoffgas, durch den Einfluß des reducirten Metalls, mit der hinzutretenden Luft ein wenig Wasser gebildet. Um dieses zu vertreiben, wurde durch die Kugel, unter gelinder Erhitzung derselben, ein Strom von trockner Luft geleitet, wodurch das aufgesogene Wasser Gelegenheit zum Verdampfen fand. Darauf wurde der Gewichtsverlust bestimmt, aus welchem sich der Chlorgehalt des Chlorrhodiums ergab.

Nun löste man das Salz in Wasser, und brachte das Metall auf ein ganz kleines und gewogenes Filtrum von feinem Papier, dessen Aschenrückstand bekannt war. Das Metall wurde sehr lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Durchgehende, beim Verdunsten eines

Tropfens auf einem polirten Platinspatel, keinen Fleck mehr hinterließ. Darauf wurde das Metall mit dem Filtrum getrocknet, in einen ganz kleinen und leichten Platintiegel gethan, und bis zur vollständigen Einäscherung des Filtrums geglüht. Dann verschloß man den Tiegel mit einem Deckel, durch welchen Wasserstoffgas hineingeleitet werden konnte, und erhitzte nun das Metall in einem Strome von Wasserstoffgas bis zum gelinden Glühen.

Nachdem das Metall so weit erkaltet war, daß es sich nicht mehr oxydirte, wurde der Deckel abgenommen und das rückständige Wasserstoffgas herausgelassen, da das Metall noch so heiß war, daß es kein Wasser einsaugen konnte. Darauf wurde es gewogen.

Die von dem Metalle abgesonderte Salzlösung wurde in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne verdunstet, bis zur gänzlichen Verjagung des Decrepitationswassers erhitzt, und alsdann gewogen.

Da in dem Folgenden mehrere Analysen auf dieselbe Art angestellt sind, so habe ich hier ein für alle Mal die Einzelheiten derselben beschrieben. Der einzige Unterschied bestand darin, daß, da die Menge des Salzes und des Metalls stets die des im Wasserstoffgas reducirten Gemenges wieder gab, zuweilen nur das Gewicht des Metalls bestimmt und das des Salzes durch Subtraction berechnet wurde.

1) 0,434 Gramm. wasserfreies Natronsalz verloren bei der Reduction 0,118 Grm. an fortgegangenem Chlor. Die rückständige Masse gab 0,117 Grm. Rhodium und 0,199 Grm. Kochsalz.

2) 0,415 Grm. gaben 0,114 Grm. Chlor, 0,113 Grm. Rhodium und 0,188 Grm. Kochsalz.

3) 1,204 Grm. gaben bei der Reduction 0,3325 Grm. Chlor; der Rückstand wurde zu einem andern Zweck angewandt.

Obgleich diese Analysen mit zu kleinen Quantitäten angestellt sind, um das Atomengewicht mit völliger Ge-

nauigkeit zu bestimmen, so sind sie dennoch geeignet, den relativen Chlorgehalt des Natronsalzes und des Rhodiumsalzes zu geben. Dieser Gehalt ist in beiden Salzen gleich, denn 0,199 Kochsalz enthalten 0,120 Chlor, und in 0,188 Kochsalz sind 0,113 Chlor. Daraus ergibt sich also, daß dieses Salz aus einem Atome Chlornatrium und einem Atome Chlorrhodium besteht; bei dem Kaliumsalze zeigt die Analyse ein anderes Verhältniß.

Das Kaliumsalz. Dieses Salz wurde auf gleiche Weise wie das vorhergehende bereitet, und durch Auslaugen mit Weingeist vom Chlorkalium wohl befreit.

1) 3,146 Grm. von dem im Chlorgas bis nahe zum Glühen erhitzten Salze, verloren durch Reduction mit Wasserstoffgas 0,930 Grm. Chlor; aus der rückständigen Salzmasse wurden 0,912 Grm. Rhodium und 1,304 Grm. Chlorkalium erhalten.

2) 1,3 Grm. wasserfreien Salzes verloren bei der Reduction 0,3635 Grm. Chlor, und hinterließen 0,358 Grm. Rhodium nebst 0,515 Grm. Chlorkalium.

Man findet leicht, daß die Gewichte des Chlors und des Rhodiums hier in demselben Verhältnisse stehen, wie bei dem Natriumsalze, daß aber dagegen das Rhodiumsalz anderthalb Mal so viel Chlor, als das Kaliumsalz enthält; denn 1,304 Chlorkalium enthalten 0,619 Chlor und $619 \times 1\frac{1}{2} = 0,9285$. Dieß Verhältniß zwischen dem Chlorgehalt der beiden einfachen Salze kann schwerlich mit der Annahme vereinigt werden, daß das Rhodiumsalz eine gleiche Anzahl Atome wie das Kaliumsalz enthalte; dagegen scheint dasselbe zu beweisen, daß das erstere aus *drei* Atomen Chlor mit *einem* oder *zwei* Atomen Rhodium bestehe. Wir werden weiter unten finden, daß das Rhodium ein Chlorür besitzt, worin das Metall nur mit $\frac{2}{3}$ so viel Chlor als in diesem Salze verbunden ist; und dieß berechtigt zu dem Schlusse, daß das Rhodium in dem Chlorüre mit *zwei*, und in diesen rothen Doppelsalzen mit *drei* Atomen Chlor verbunden ist.

Berechnet man aus den Analysen des Kaliumsalzes das Gewicht des Rhodium-Atoms, so erhält man, beim ersten Versuche, aus dem Verhältnisse zwischen Chlor und Rhodium: 651,12, und aus dem zwischen Rhodium und Chlorkalium: 652,27; die Mittelzahl zwischen beiden ist 651,645. Aus der zweiten Analyse erhält man die Mittelzahl 651,15; und wenn man die Mittelzahl aus beiden Analysen nimmt, so bekommt man 651,4, welche Zahl, als wahrscheinlich die richtigere, ich bei dem Folgenden anwenden werde.

Werfen wir nach dieser Bestimmung des Atomgewichts einen Blick auf die analysirten Salze. Es ist klar, daß man das Kaliumsalz als bestehend aus: $\text{KCl}^2 + \text{RCl}^3$ betrachten muß; und wenn man dessen Zusammensetzung nach dieser Formel berechnet, so erhält man nachstehenden Vergleich zwischen der Rechnung und dem Resultat der Analysen.

	Rechnung.	1. Versuch.	2. Versuch.
Chlorkalium	41,50	41,45	41,64
Chlor	29,53	29,56	29,40
Rhodium	28,97	28,99	28,96

Dieses Salz enthält Krystallwasser, welches es nicht bei $+100^\circ \text{C.}$ verliert. Wenn es, nach längerem Trocknen in dieser Temperatur, in Chlorgas bis nahe zum Glühen erhitzt wird, so geht das Krystallwasser fort. 100 Th. Salz gaben bei meinen Versuchen 4,88 Th. Wasser. Diefß entspricht dem Gewichte von einem Atome, denn wenn man den Wassergehalt nach der Formel: $\text{KCl}^2 + \text{RCl}^3 + \text{H}$ berechnet, so fällt er zu 4,77 Procent vom Gewicht des Salzes aus.

Aus dem angenommenen Atomgewichte ist klar, daß das Natronsalz besteht aus: $3\text{NaCl}^2 + 2\text{RCl}^3$; der Vergleich zwischen der Rechnung und den Analysen giebt dann:

	Rechnung.	1. Versuch.	2. Versuch.
Chlornatrium	45,55	45,85	45,30
Chlor	27,48	27,19	27,47
Rhodium	26,97	26,96	27,23

Ich habe angeführt, daß das Natrumsalz 30 Procent Krystallwasser enthält. Dieß stimmt mit 6 At. Wasser auf jedes Atom Kochsalz, oder mit 18 Atomen auf das ganze Salz überein. Berechnet man den Wassergehalt nach der Formel: $3\text{NaCl}^2 + 2\text{RCl}^3 + 18\text{H}$, so wird er: 29,52.

Hieraus ergibt sich also, daß die rothen Rhodiumsalze in ihrer Zusammensetzung nicht dem Platinchloride proportional sind, sondern einem zwischen dem Chlörüre und dem Chloride liegenden Verbindungsgrad entsprechen, welcher uns beim Platin noch fehlt, obgleich wir durch Edmund Davy's Versuche berechtigt sind, das Daseyn desselben zu vermuthen.

Es fragt sich nun, ob nicht das Rhodium noch einen dem Platinchlorid proportionalen Verbindungsgrad besitzt, und ob nicht ein solcher bei Auflösung der Platinlegirungen sich bilden könne.

Ich suchte deshalb das Rhodium auf die Weise mit dem Platin zu verbinden, daß ich eine zusammengemischte Lösung von beiden zur Trockne verdunstete und den Rückstand mit Wasserstoffgas reducirte. Das Metall wurde alsdann gut ausgewaschen und mit Königswasser behandelt; dieses liefs das meiste Rhodium ungelöst zurück. Die Lösung mit Chlorkalium versetzt und abgedunstet, gab gelbe Krystalle von dem Platinsalze, während die Mutterlauge sich immer mehr und mehr röthete, und endlich das Rhodiumsalz zu einem rothen Ringe eintrocknete. Kaltes Wasser, in geringer Menge, löste das rothe Salz auf, mit Zurücklassung des Platinsalzes, welches bei der Zerlegung einen geringen Rhodiumgehalt zu erkennen gab, entsprechend den kleinen Quantitäten von den Salzen der Mutterlauge, welche unreine Krystalle stets

enthalten, welche aber durch ein paarmaliges Umkrystallisiren abgeschieden werden können.

Es ist also klar, daß bei der Analyse der Platinerze kein dem Platinchloride proportionales Rhodiumsalz gebildet wird.

Um indeß zu ermitteln, wie sich die rothe Chlorverbindung für sich verhalte, löste ich das Kaliumsalz in Wasser, fällte das Kalium daraus mit Kieselfluorwasserstoffsäure, filtrirte, verdunstete zur Trockne, löste den Rückstand wieder in Wasser, wobei ein wenig Fluorkieselkalium ungelöst blieb, trocknete die Salzmasse abermals ein, löste sie wiederum in concentrirter Salzsäure, und trocknete sie auf's Neue ein, um den dem Rhodium hartnäckig anhängenden Fluorkiesel zu verjagen.

Das trockne Salz ist schwarzbraun, nicht krystallinisch, wird an der Luft weich und allmählig feucht, und erträgt eine sehr starke Hitze, ohne Chlor zu verlieren und ohne seine Löslichkeit einzubüßen. Wenn man dieses Salz in concentrirtem Königswasser auflöst und destillirt, so verändert es sich nicht; die Farbe wird zwar schön und tief roth, aber nach Abdestillation des Königswassers erhält man, wenn man die zurückgebliebene Säure mit Kali sättigt, dasselbe Salz, welches zuvor analysirt worden ist.

Auch wenn man das Kaliumsalz mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vermischt und langsam verdunstet, erhält man das gewöhnliche Salz.

Diese Versuche beweisen also, daß das Rhodium eine so geringe Neigung zur Aufnahme von 4 Atomen Chlor besitzt, daß eine solche Verbindung bisher noch nicht hat dargestellt werden können, weder für sich noch in Form eines Doppelsalzes.

Ich versuchte nun, wie sich das Rhodium verhalten würde, wenn man es in höherer Temperatur einem Strom von Chlorgas aussetzte. Rhodium, in dem Zustande feiner Zertheilung, wie man es bei der Reduction der Dop-

pelsalze durch Wasserstoffgas erhält, wurde in einen dem bei Reduction mit Wasserstoffgas angewandten ähnlichen Apparat gelegt, Chlorgas über dasselbe geleitet, und, nachdem die atmosphärische Luft vertrieben war, über einer Weingeistlampe so weit erhitzt, daß die Glaskugel, worin es sich befand, am Boden gelinde glühte. Von Zeit zu Zeit wurde die Gewichtszunahme untersucht, und wann sich keine mehr zeigte, wurde der Versuch abgebrochen. Das Metall hatte dabei an Volumen zugenommen, und stellte nach dem Erkalten ein blasses rosenrothes Pulver dar.

In der Röhre vor der Kugel hatte das Chlorgas ein Sublimat abgesetzt, dessen äußerster Theil gelb war, und sich in Wasser mit gelber Farbe löste. Die Menge desselben war zu gering, um auszumachen, was es eigentlich war.

Dahinter war in größerer Menge ein dunkelrothes, nicht krystallisirtes Sublimat, das sich in Wasser mit rother Farbe löste und aus RCl^3 bestand; in dem übrigen Theil der Kugel hatte sich eine dünne, hellgraue Lage sublimirt, welche in Wasser und Säuren unlöslich war, von concentrirter Aetzkallilauge aber bald zersetzt wurde, mit Zurücklassung eines brandgelben Oxydhydrats, dessen Menge aber zu gering war, um näher untersucht werden zu können. Dasselbe graue Sublimat bekommt man auch bei Bereitung der rothen Doppelsalze auf trockenem Wege.

Das von 100 Th. Rhodium erhaltene blaßrothe Pulver, nebst seinem Sublimate, dessen Menge aber äußerst gering war, wog 154,25. Diefs entspricht einer Verbindung von einem Atom RCl^2 mit einem Atom RCl^3 , oder einer Verbindung von 2 Atomen Metall mit 5 Atomen Chlor.

Diefs rothe Pulver ist unlöslich im Wasser und in Salzsäure. Kalihydrat wirkt in der Kälte nicht darauf; wenn man es aber damit kocht, so wird es zersetzt und ein gelatinöses Oxyd gebildet, dessen Farbe aus Gelb, Braun und Grau zusammengesetzt ist. Die Zusammen-

setzung dieses Oxydes muß seyn $= \ddot{R} + 2R$. Der Ueberschuß des Kalihydrats löst eine Portion von diesem Oxyde mit gelber Farbe auf. Diese Lösung wird nicht von Säuren gefällt.

Wenn dieses Oxyd noch feucht mit Salzsäure übergossen wird, so färbt sich die Säure gelb, ohne daß das Oxyd seine Farbe verändert; wenn man es aber mit der Säure digerirt, so erhält man eine rothe Auflösung und die Säure läßt ein graurothes oder schmutzig violettes Pulver ungelöst, welches beim Trocknen zusammenbackt, gelinde Erhitzung ohne Zersetzung erträgt, und bei Reduction durch Wasserstoffgas Salzsäure giebt und 60 Procent Rhodium zurückläßt. Diefes ist folglich Rhodiumchlorür $= RCl^2$.

In der rothen Lösung, welche die Salzsäure bildet, ist wahrscheinlich eine Portion Chlorür gelöst, eben so wie es bei den Chlorüren von Platin und von Iridium der Fall ist; wenn man aber das Salz zur Trockne verdunstet, und wiederum in Wasser auflöst, so bleibt wenig oder gar kein Chlorür ungelöst. Das Salz enthält zugleich ein wenig Chlorkalium, welches von dem Kaligehalt des Oxydes herrührt.

Rhodiumoxyd und Rhodium-Sauerstoffsalze.

Bei meinen älteren Versuchen über das Rhodium, habe ich gezeigt, daß dieses Metall, wenn es in Pulverform mit Kalihydrat und etwas Salpeter vermischt wird, sich bei anfangendem Glühen oxydirt und eine braune Verbindung von Rhodiumoxyd mit Kali giebt, welche bei Behandlung mit Salzsäure ein wenig Chlor ausstößt und dabei ihr Ansehen verändert.

Bei diesen Versuchen beging ich den Fehler, daß ich das so behandelte Oxyd für das Chlorür des Metalls ansah, dasselbe scharf trocknete, in einen gewogenen Platintiegel brachte, es wog und nun so lange einer sehr hohen Temperatur aussetzte, bis es reducirt war. Da ich

ich das Fortgegangene für Chlor ansah und danach das Atomgewicht berechnete, erhielt ich für dasselbe die Zahl 1501,36 oder 750,68, welche ich in meinen Tabellen über die Atomengewichte aufgeführt habe.

Da das durch den erwähnten Versuch gefundene Atomgewicht die Fehlerhaftigkeit der ältern Bestimmung zu erkennen gab, und ich nun eine Untersuchung über die Ursache dieses Fehlers anstellte, fand ich, daß das, was ich zuvor für Chlorür gehalten hatte, ein Hydrat von Rhodiumoxyd gewesen war. Dasselbe Hydrat, aber etwas kalihaltig, erhält man, wenn man das auf trockenem Wege bereitete Oxyd lange mit Wasser auswäscht. Die Entwicklung von Chlor, welche ich auch bei den neueren Versuchen bemerkt habe, scheint von ein wenig neben Kali im Oxyde zurückgebliebener Salpetersäure herzurühren, deren Menge aber sehr gering ist.

Als ich versuchte dieses Präparat durch Erhitzung in einer kleinen Glasretorte zu zerlegen, so erhielt ich beim Glühen nur Wasser und eine Spur eines Gases, welches aber weder Sauerstoff- noch Chlorgas war. Das Wasser hängt dem Oxyde sehr harnäckig an, so daß es erst, nachdem das Oxyd eine Stunde lang geglüht war, ausgetrieben wurde. Darauf wurde das Oxyd durch Wasserstoffgas reducirt. Von 100 Th. Oxyd wurden auf diese Weise 6,04 Th. Wasser und 15,36 Th. Sauerstoff erhalten. Der Sauerstoff des Wassers ist $\frac{1}{3}$ von dem des Oxyds, so daß das Hydrat, nach der Formel $\ddot{R} + \ddot{H}$ berechnet, besteht aus:

Rhodium	75,9
Sauerstoff	17,5
Wasser	6,6.

Daß der Metallgehalt bei diesem Versuch ein wenig zu groß ausgefallen ist, rührt daher, daß, bei der Oxydation desselben auf trockenem Wege, einige Theile des Metalls unangegriffen bleiben, welche nicht abgesondert werden können, weil das Oxyd sich nicht auflösen läßt.

Ich erhitzte nun das rothe Salz von Chlorkalium und Chlorrhodium mit gepulvertem kohlensaurem Natron, und erhitzte das Gemenge in einer kleinen Glasretorte, bis, bei einer noch nicht zum Glühen reichenden Temperatur, alle Gasentwicklung aufhörte. Das Gas wurde über Quecksilber aufgefangen, und die Kohlensäure mit Kalihydrat fortgenommen. Dabei blieben, von den zuerst aufgefangenen Gasportionen, 3,7 Procent, und von den letzten 4,5 Procent von dem Volumen des Gases an Sauerstoffgas zurück. Wäre das Oxyd von R auf R reducirt worden, so hätten $14\frac{1}{2}$ Procent Sauerstoff zurückbleiben müssen. Die unbedeutende Menge von Sauerstoffgas, welche das Metall bei diesem Versuch verlor, beweist, dafs es zu einer Verbindung zwischen R und R geneigt ist. Das Verhältnifs, welches bei diesem Versuche zwischen dem Oxyde und Oxydule stattgefunden, deutet auf eine Verbindung von 3 und 4 R auf ein R , und läfst schliessen, dafs diese Oxyde sich in mehreren Verhältnissen verbinden.

Das durch Glühen mit Salpeter und Kalihydrat erhaltene Oxyd hat auch dieselbe Zusammensetzung, wie das durch Zersetzung des rothen Salzes entstehende, mit dem Unterschiede, dafs es nur R ist, welches statt des Oxyduls vom Kali aufgenommen wird.

Sowohl das Rhodiumoxyd, als auch dessen Hydrat, werden durch Wasserstoffgas ohne Mitwirkung äufserer Wärme reducirt, und sie erhitzen sich dabei, so lange die Reduction fort dauert.

Es ist bekannt, dafs das Rhodium sich beim Glühen oxydirt, und in dieser Hinsicht kann es also nur wie ungefähr das Nickel und das Quecksilber zu den edlen Metallen gerechnet werden. Hundert Theile Rhodium, in dem Zustande von Zertheilung, wie man es bei Reduction seiner rothen Salze durch Wasserstoffgas erhält, unter dem Zutritt der Luft einer vollen Glühhitze ausgesetzt,

vermehrten ihr Gewicht schnell bis zu 115 Th. oder etwas darüber; dann nahmen sie bei fortgesetztem Glühen, wobei sie alle zehn Minuten gewogen wurden, langsam zu, bis sie endlich 118,25 Th. wogen, wo dann das Metall in ein schwarzes Pulver verwandelt war. In einem andern Versuche hörte die Gewichtszunahme bei 117,9 auf.

Es ist klar, daß diese Oxydationen eben so wenig beim Oxydul stehen bleiben, als wenn der Versuch mit metallischem Eisen angestellt worden wäre; vielmehr ergibt sich, daß hier, wie beim Eisen, Verbindungen von dem Oxyd mit dem Oxydule entstehen. Nach der in den angeführten Versuchen erhaltenen Gewichtszunahme, besteht das durch Glühen gewonnene Oxyd aus $\ddot{R} + 3R$, d. h. das Oxyd und das Oxydul enthalten darin gleichviel Sauerstoff. 100 Th. Metall würden dann nach Rechnung 18,4 Th. Sauerstoff aufnehmen.

Ich habe schon in dem Vorhergehenden gesagt, daß sich ein Oxyd darstellen läßt, welches aus $\ddot{R} + 2R$ besteht.

Das Angeführte zeigt, daß das Rhodium ein Oxydul besitzt, aber ich habe nicht versucht, dasselbe zu isoliren, und die Eigenschaften desselben sind also noch unbekannt. Ich halte es für die Ursache der Erscheinung, daß die Lösung der zuvor genannten Doppelsalze in Säuren einen Stich in's Dunkelgrüne annehmen, da die Lösungen des reinen Oxyds citronengelb sind.

Die *Sauerstoffsalze* des Rhodiums sind fast ganz unbekannt. Nur das schwefelsaure Rhodiumoxyd ist bisher dargestellt worden. Die Auflösung desselben ist gelb. Da es noch nicht ausgemacht worden ist, ob diese gelben Rhodium-Lösungen sich in gleichen Verbindungsgrad, wie die rothen Chlorsalze, befinden, so habe ich einige Versuche angestellt, um hierüber in's Reine zu kommen.

Schwefelsaures Rhodiumoxyd, erhalten durch Auflö-

sung des Schwefelrhodiums in Salpetersäure, wurde in Wasser gelöst, und die Lösung, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert worden, mit Chlorbarium gefällt. Dabei entstand, ungeachtet des Ueberschusses von Salzsäure, ein brandgelber Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und Rhodiumoxyd, eine Verbindung, deren Natur mir nicht recht klar ist, und die ausgefällte Flüssigkeit war citronengelb. Als die filtrirte Flüssigkeit in einem Destillationsgefäße zur Trockne abgedunstet wurde, ging nur Salzsäure, ohne alle Einnengung von Chlor, über, und die in der Retorte zurückgebliebene Salzmasse löste sich im Wasser mit rother Farbe auf.

Der mit Rhodiumoxyd vereinigte schwefelsaure Baryt wurde lange mit concentrirter Salzsäure gekocht, wodurch sich der größte Theil des Oxyds auflöste; doch wurde das Barytsalz nicht farblos. Die Lösung in Salzsäure war citronengelb, wurde aber beim Eintrocknen roth, und Wasser löste dann rothes Chlorrhodium auf.

Zum überflüssigen Beweis, daß die gelben Oxydsalze den rothen Chlorsalzen proportional sind, mag noch gesagt werden, daß ich, als ich das rothe Kaliumsalz mit Schwefelsäure destillirte, Salzsäure erhielt, und in der Retorte ein schwerlösliches dunkelgelbes Doppelsalz zurückblieb, welches sich im Wasser mit gelber Farbe, aber nur in sehr geringer Menge, auflöste.

Ich habe hiebei den bemerkenswerthen Umstand gefunden, daß das Rhodiumoxyd und seine Verbindungen mit Basen von Salzsäure, eben so wie von einer Sauerstoffsäure, mit gelber Farbe aufgelöst werden, und daß die rothe Farbe des Chlorids nicht eher zum Vorschein kommt, als beim Kochen oder beim Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockne. Es scheint also ein Auflösung in Chlorwasserstoff zu seyn, wobei sich erst bei höheren Temperaturen der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxydes vereinigt.

Die Sauerstoffsalze des Rhodiums werden am besten

erhalten, wenn man das rothe Kalium- oder Natriumsalz in Wasser löst, die Lösung mit kohlensaurem Natron, in einer etwas größern Menge als zur Zersetzung des Chlorrhodium nöthig ist, versetzt, und nun dieselbe, die dabei nur unbedeutend getrübt worden ist, in einem offenen Gefäße zum Verdunsten hinstellt. Bei einer gewissen Concentration gelatinirt sie, und setzt ein Oxydhydrat ab, welches, nach dem Auswaschen, mit Hülfe der Wärme in Säuren gelöst werden kann. Es enthält Alkali, und ich weiß nicht, ob es gänzlich davon befreit werden kann. Die Lösung in Säuren ist rein gelb, und schmeckt, wenn sie gesättigt ist, rein zusammenziehend. Das salpetersaure Salz trocknet zu einem gelben Syrup ein, welcher keine Zeichen von Krystallisation zeigt. Andere Salze habe ich nicht in fester Form dargestellt.

Wenn man ein rothes Rhodiumsalz mit kaustischem Ammoniak vermischt, so fällt zuerst nichts nieder, aber nach einer Weile wird die Farbe der Lösung heller, dann gelb, und nun setzt sich ein schön citronengelber Niederschlag ab. Dieser Niederschlag ist Rhodiumoxyd-Ammoniak. Er ist nach dem Trocknen blafsgelb und pulverförmig, und giebt, in einem Destillationsgefäße erhitzt, ohne irgend eine Art von Decrepitation, Wasser und Stickgas, während metallisches Rhodium zurückbleibt. Er löst sich leicht in Salzsäure mit rein citronengelber Farbe, und diese behält die Lösung bis zum Eintrocknen, wobei das Salz roth wird.

Das Ammoniak schlägt nicht den ganzen Gehalt an Rhodiumoxyd nieder, vielmehr ist die alkalische Flüssigkeit gelb. Durch Eintrocknen erhält man ein gelbes basisches Doppelsalz, das größtentheils im Wasser unlöslich ist. Nach dem Waschen und Trocknen giebt es bei der Destillation: Salzsäure, Wasser, Stickgas, Salmiak und metallisches Rhodium.

Vermischt man das rothe Kaliumsalz mit schwefliger Säure, und läßt es dann einige Zeit stehen, so setzt sich

ein blafgelbes, fast weißes Pulver ab, und die Flüssigkeit verliert an Röthe. Nach dem Waschen und Trocknen ist der Niederschlag weiß und pulverförmig. Bei der Destillation giebt er Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas, während saures schwefelsaures Kali und Rhodiumoxyd zurückbleiben, die sich durch Wasserstoffgas zu einem Gemenge von schwefelsaurem Kali und Metall reduciren lassen, unter Entwicklung von Wasser und Schwefelwasserstoffgas. Er enthält 28 Procent Rhodium, welches mit der Zusammensetzung: $\text{K}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{R}}\ddot{\text{S}}^3$ übereinstimmt. Dieses Salz löst sich wenig in Schwefelsäure, welche sich davon citronengelb färbt. Vom kaustischen Kali wird es beim Kochen zersetzt, und giebt dabei ein gelbes Oxydhydrat. Wenn dieß Oxyd mit Salzsäure behandelt wird, giebt es das rothe Salz. Daraus folgt also, daß ein Theil des Salzes, welches durch die schweflige Säure reducirt wurde, in der Lösung geblieben ist.

Ich vermischte die Lösung mit kohlenaurem Natron und verdunstete sie; es schlug sich dabei ein dunkel gelbgrünes Oxyd in Form einer Gallerte nieder, und die Flüssigkeit, welche durch das Filtrum ging, war schwach grün, wie von einem Kupfersalze. Diese Farbe rührte aber doch von aufgelöstem Rhodium her, denn als die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt und abgedunstet wurde, nahm sie wieder eine rothe Farbe an. Das gefällte Oxyd löste sich in Salpetersäure mit einer gelblich grünen Farbe auf, setzte aber zugleich metallisches Rhodium ab. Hienach scheint es also, als habe das Rhodiumoxydul, gleich dem Kupferoxydul, die Neigung, bei Auflösung in Säuren, in Oxyd und Metall zu zerfallen.

Obgleich das Rhodium sich nicht in Königswasser löst, so kann es dennoch durch Zusammenschmelzung mit saurem schwefelsauren Kali gelöst werden; ein Umstand, welcher für die Analyse von großer Wichtigkeit ist, weil man dadurch in Stand gesetzt wird, selbst ganz kleine Mengen dieses Metalles in Platin, Iridium und Osmium

zu entdecken und aus denselben auszuziehen. Das Rhodium wird beim Glühen unter Entwicklung von schwefliger Säure gelöst, aber die Lösung geschieht langsam, und erfordert, daß der Platintiegel, worin dieselbe vorgenommen wird, mit einem gut schließenden Deckel bedeckt werden kann, damit nicht der Ueberschuß von Säure schnell fortrauche. Sobald bei Abnahme des Deckels die Salzmasse an der Oberfläche gesteht und krystallisirt, wird der Tiegel vom Feuer genommen und abgekühlt, das Salz mit kochendem Wasser ausgezogen, und das Ungelöste mit einer neuen Portion Salz behandelt. Wenn man auf diese Weise Rhodium von Platin oder Iridium scheiden will, so muß die Umschmelzung so oft wiederholt werden, als noch das Salz bei erneuerter Operation Farbe annimmt. Um nicht bei den Analysen zu große Mengen von dem Salze gebrauchen zu müssen, habe ich zuweilen, nachdem das Salz den größten Theil seiner freien Säure verloren zu haben schien, abgewogene Mengen von destillirter Schwefelsäure hinzugesetzt, dieselbe vorsichtig erhitzt, bis ihr Wasser verjagt war, und nun die Schmelzung fortgesetzt. Das Ungelöste muß allemal umgeschmolzen werden, bis man sich durch die Farblosigkeit des Flusses überzeugt hat, daß das Salz kein Rhodium mehr aufnimmt.

Das schmelzende Doppelsalz ist, wenn es wenig Rhodium enthält, roth und durchsichtig; wenn es aber damit fast gesättigt ist, sieht es dunkel und schwarz aus. Nach dem Erkalten ist es dunkel oder hell gelb, je nach seinem Metallgehalt. Einige Male habe ich es rosenroth erhalten. Es löst sich träge in kaltem Wasser, aber ganz leicht in siedendheißem. Die Lösung ist gelb. Das Metall kann aus derselben nicht vollständig niedergeschlagen werden, weder durch Alkali noch durch Schwefelwasserstoffgas. Man muß dazu die Lösung mit kohlensaurem Kali oder Natron übersättigen, in einem Platinfäßle zur Trockne verdunsten, bis zum Glühen erhitzen.

und nun das Salz mit Wasser ausziehen. Das zurückbleibende Rhodiumoxyd wird zuerst mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, mit Wasserstoffgas reducirt und darauf als Metall dem Gewichte nach bestimmt.

Wenn eine Platinlegirung zugleich Palladium enthält, so wird diess neben dem Rhodium von dem sauren schwefelsauren Kali gelöst. Das gewogene reducirte Metall wird dann mit Königswasser behandelt, die Lösung neutralisirt und mit Quecksilbercyanid gefällt, worauf man das Palladiumcyanid absondert, und das Gewicht des Palladiums von dem gemeinschaftlichen Gewichte beider Metalle abzieht.

Man kann sich auch des sauren schwefelsauren Kali's bedienen, um Rhodium von Iridium zu unterscheiden. Man schmilzt dazu die Probe in einem zugeblasenen Glasrohre mit dem Salze zusammen, das Iridium wird zwar von der Schwefelsäure oxydirt, aber nicht gelöst; das Rhodium dagegen löst sich auf, und giebt eine farbige Salzmasse.

2. Palladium.

Verschiedene Chemiker haben Versuche mit dem Palladium angestellt, aber dennoch ist von demselben nur ein einziger Verbindungsgrad mit Sauerstoff und Chlor bekannt. Die Versuche, welche ich hier anführen werde, haben gezeigt, daß das Palladium dieselben Verbindungsgrade wie das Platin besitzt.

Atomengewicht des Palladiums.

Bei meinen älteren Versuchen über das Atomengewicht dieses Metalles *), bediente ich mich, zur Bestimmung desselben, der Zusammenschmelzung des Metalls mit Schwefel, und der Reduction des Chlorpalladiums durch Quecksilber, und daraus ergab sich das Atomenge-

*) *Kongl. Vetensk. Acad. Handl.* 1813, p. 204.

wicht, falls der Schwefel ein Atom, und das Chlor zwei Atome aufgenommen hatte, nach der ersten Bestimmung nahe = 711, und nach der letztern nahe = 704.

Die Versuche, auf welche diese Zahlen sich gründen, sind schwer mit der Genauigkeit anzustellen, welche die Bestimmung eines Atomengewichts erfordert. Ich habe deshalb die Reduction des lange bekannten Doppelsalzes mit Chlor und Kalium mittelst Wasserstoffgas angewandt. Hierbei stellt sich aber dennoch die Schwierigkeit ein, daß der Chlorgehalt des Salzes schwerlich mit völliger Genauigkeit bestimmt werden kann, weil das Salz, wenn es bei zu gelinder Hitze getrocknet wird, Wasser enthält, und wenn man es zu stark erhitzt, Salzsäure fortgeht und Palladiumoxyd gebildet wird. Diesem Uebelstande habe ich jedoch dadurch auszuweichen gesucht, daß ich das Atomgewicht nach dem Gehalt des Salzes an Chlorkalium berechnete.

1) 1,757 Grm. Kalium-Palladium-Chlorür, zuvor so stark erhitzt, daß es am Boden schmolz, gaben 0,373 Grm. Chlor, 0,575 Grm. Palladium und 0,809 Grm. Chlorkalium.

2) 2,606 Grm. des Salzes, in einem Strom von trockener Luft strenge erhitzt, doch nicht bis zum Schmelzen, gaben 0,563 Grm. Chlor, 0,851 Grm. Palladium und 1,192 Grm. Chlorkalium.

Berechnet man diese Zahlen, so findet man, daß das Palladiumsalz eben so viel Chlor wie das Kaliumsalz enthält; denn 1,192 Grm. Chlorkalium enthalten 0,566 Grm. Chlor. Wenn dieses Salz, wie wir weiterhin ohne allen Zweifel sehen werden, aus $KCl^2 + PdCl^2$ besteht, so wiegt das Palladiumatom, nach dem ersten Versuch: 664,61, und nach dem andern: 665,84, nach der Mittelzahl aus beiden also: 665,23. Nach dem Chlorgehalt bei dem letzteren Versuch erhält man 669,09; und die Mittelzahl aus allen drei Versuchen giebt 666,51. Ich habe aber dennoch Grund, die Zahl 665,84 als die der Wahrheit am nächsten kommende zu betrachten.

Chlorverbindungen des Palladiums und deren Doppelsalze.

a) *Chlorür.* Das Salz, welches man erhält, wenn man eine Auflösung von Palladium in Königswasser, nach Verdunstung der überschüssigen Säure, mit Chlorkalium versetzt und zur Krystallisation verdunstet, ist dasselbe, dessen Analyse ich so eben angeführt habe. Es enthält Palladiumchlorür und schiefst in gleicher Form an, wie das von Magnus entdeckte und analysirte Doppelsalz von Platinchlorür mit Chlorkalium, dessen atomistische Zusammensetzung es auch besitzt. Wenn es durch Vermischung von concentrirten Lösungen erhalten worden ist und sich in feinen Krystallnadeln abgesetzt hat, ist es goldgelb; dagegen ist es grünbraun, wenn es in größeren Prismen anschiefst. Es hat dieselbe Farbe nach dem Schmelzen, wenn es beim Erkalten in derselben Form, wie aus seiner Lösung in Wasser, anschiefst. Der Dichroismus, welchen man diesem Salze zugeschrieben hat, zeigte sich bei meinen Versuchen nicht. Dieß Salz löst sich sowohl in Wasser, als auch in Weingeist von 0,84 spec. Gew., aber bei der Destillation der geistigen Lösung wird der größte Theil des Metalls reducirt. Es wird auch beim Kochen von schwefliger Säure reducirt.

Ein gleiches Doppelsalz giebt das Chlorür auch mit Ammoniak. Das mit Natron ist viel leichtlöslicher.

b) *Chlorid.* Wenn das so eben beschriebene Kaliumsalz in Königswasser gelöst und darauf wieder zur Trockne abgedampft wird, so setzt sich gegen das Ende, unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas, ein rothes Salz in feinen mikroskopischen Krystallen ab. Wird das angewandte Salz vor- und nachher gewogen, so findet man, daß es dabei gerade ein Doppel-Atom Chlor an Gewicht gewonnen hat, und es also aus $KCl^2 + PdCl^2$ besteht, welches Resultat überdiß durch die Reduction mit Wasserstoffgas bestätigt wird. Die Farbe dieses Salzes fällt nach der Größe seiner Krystalle verschieden

aus; wenn diese, wie oft, so klein sind, daß man ihre Form nicht unter dem Mikroskope erkennen kann, so ist es zinnoberroth; haben aber die Krystalle merkliche Dimensionen, so ist es braunroth. Die Form ist alsdann deutlich ein reguläres Octaëder, wie bei dem entsprechenden Platinsalze, was also abermals bestätigt, daß das Palladium mit dem Platin zu derselben Reihe von isomorphen Körpern gehört.

Dieses Salz hat verschiedene merkwürdige Eigenschaften. Erhitzt man es, so geht Chlorgas fort und hernach schmilzt das Chlorürsalz. Es ist sehr schwerlöslich im Wasser, von welchem es mit gelber Farbe aufgenommen wird, aber auf eine solche Weise, daß es in Chlorür zerfällt und Chlor frei wird in der Flüssigkeit, während nur ein ganz geringer Theil unzersetzt aufgelöst wird. Kocht man das Salz mit Wasser, so geht Chlor in Menge fort, wobei das Salz indess noch eine andere Zersetzung erleidet; diese besteht darin, daß in der Flüssigkeit Salzsäure gebildet wird und ein zuvor unbekanntes Oxyd von dunkler Umbrafarbe ungelöst bleibt. Dasselbe ist der Fall, wenn die mit kaltem Wasser erhaltene Lösung gekocht oder abgedunstet wird; aber die Menge des gebildeten Oxyds ist hier geringer. Löst man das Salz in siedendheißem Wasser in einer Flasche, die damit genau gefüllt und luftdicht verschlossen wird, so erhält man eine dunkle Lösung, ähnlich der des Chlorürsalzes, wenn sie concentrirt ist; aber beim Erkalten setzen sich Krystalle des Chloridsalzes ab, und die Flüssigkeit wird heller. In dieser Flüssigkeit scheint eine partielle Zersetzung und Wiederherstellung dieses Salzes vorzugehen. Die Krystalle, welche sie absetzt, sind sehr klein und ihre Menge gering. Salzsäure, wenn sie etwas verdünnt ist, löst dieses Salz auf; das Salz wird dabei nicht zersetzt und bleibt nach Verdunstung der Säure zurück. Von Wasser, welches Chlorkalium, Kochsalz oder Salmiak enthält, wird es nicht gelöst; diese Salze können da-

her mit einer mäßigen Quantität Wasser fortgewaschen werden.

Es wird auch vom Alkohol weder gelöst, noch zer-
setzt. Diese Eigenschaft des Salzes ist für die Analyse
von Wichtigkeit. In den Platinerzen kommt nämlich das
Palladium immer zugleich mit Kupfer vor, und diese bei-
den Metalle verhalten sich im Allgemeinen einander so
gleich, daß es schwer fällt sie mit völliger Genauigkeit
zu trennen, um ihre verhältnißmäßigen Mengen zu be-
stimmen. Da beide Metalle Doppelsalze mit Chlorkalium
geben, aber das des Kupfers löslich ist in Alkohol, so
kann man sie auf diese Weise von einander scheiden.
Die Einzelheiten davon, sollen bei der Analyse der Pla-
tinerze besonders angeführt werden.

Wenn dieses Salz mit kaustischem Ammoniak über-
gossen wird, so verwandelt es sich, unter Aufbrausen
und Entwicklung von Stickgas in das Chlorürsalz.

Ein ganz ähnliches Doppelsalz von Ammoniak be-
kommt man, wenn man eine Auflösung des Palladiums
in Königswasser mit Salmiak vermischt, und alsdann bei
gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Es hat alle
äußere Kennzeichen des Kaliumsalzes, und auch dieselbe
Schwerlöslichkeit in Wasser.

Mit Kochsalz habe ich dieses Doppelsalz nicht be-
kommen können, ohne Zweifel deshalb, weil es so leicht-
löslich ist im Wasser, und folglich in der Auflösung zer-
setzt wird, ehe es eintrocknet.

Das Palladiumchlorid in diesen Salzen habe ich nicht
isoliren und in fester Form darstellen können. Eine con-
centrirte Lösung von Palladium in Königswasser enthält
größtentheils nur Chlorür und salpetersaures Oxydul;
wenn man aber eine concentrirte Auflösung von Chlor-
kalium eintröpfelt, so fällt zuerst etwas rothes Salz nie-
der, zum Beweise, daß die Flüssigkeit Chlorid enthält,
und darauf bildet sich eine größere Menge vom Chlorür-

Doppelsalze. In aufgelöster Form kann man dieses Chlorid erhalten, wenn man sein Doppelsalz durch Kali zerlegt, und dann das Oxyd, nachdem es gewaschen und getrocknet ist, mit concentrirter Salzsäure übergießt. Es löst sich dann mit einer prächtigen brandgelben Farbe auf, während eine Portion des Kalium-Doppelsalzes, herrührend von dem Kaligehalt des Oxyds, zurückbleibt; aber die Lösung riecht nach Chlor. Von Chlorkalium wird es fast ganz und gar als Chlorid-Doppelsalz gefällt; wenn man es aber abdampft, so geht Chlor fort und Chlorür bleibt zurück.

Bei der Analyse der Platinerze ereignet es sich zuweilen, dafs, wenn man Königswasser bei gelinder Wärme bis zur Trockne über das Erz abdestillirt und die Masse darauf in Wasser löst, alsdann die Lösung nach Chlor riecht; dies rührt daher, dafs sich das Palladiumchlorid zersetzt. Die Flüssigkeit mufs alsdann erwärmt werden, so lange als noch ein Geruch von Chlor zu verspüren ist; denn sonst fällt man Palladium-Chloridsalz neben dem Chloridsalz des Platins.

c) *Palladiumchlorür mit kaustischem Alkali.* Wenn ein Palladiumsalz mit Ammoniak versetzt wird, entsteht ein Niederschlag, welcher sich bald mit gelber Farbe auflöst, und nach einer Weile wird die Lösung farblos. Dies geschieht noch schneller, wenn die Flüssigkeit und das Ammoniak concentrirt oder warm sind.

Als ich dies Verhalten zum ersten Male bemerkte, glaubte ich, dafs das Palladium durch das Ammoniak auf eine niedere Verbindungsstufe zurückgeführt würde, obgleich ich dabei niemals eine Entwicklung von Stickgas wahrnahm. Ich fand jedoch hernach, dafs ganz dasselbe geschieht, wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür in eine Lösung von Kalihydrat tröpfelt, wobei die Farbe in einem Augenblick verschwindet und die Bestandtheile des Chlorürs in der Flüssigkeit zurückbleiben. Es ist

also klar, daß der Ueberschuß des Alkali's und nicht eine Reduction die Ursache des Verschwindens der gelben Farbe war.

Wenn man das Palladiumchlorür mit kaustischem Ammoniak versetzt, bis man eine klare und farblose Flüssigkeit erhält, und dieselbe darauf bis zur Trockne verdunstet, so bekommt man, bei Auflösung der Masse in Wasser, einen gelblichgrünen, unlöslichen, pulverförmigen Rückstand, welcher bei trockner Destillation zuerst ein wenig freies Ammoniak, dann Salzsäure, Stickgas und endlich Salmiak giebt, während reines metallisches Palladium zur Hälfte seines Gewichts zurückbleibt. Dieses Salz ist dem *Mercurius praecipitatus albus* der Pharmaceuten analog, und besteht aus einem Atom Palladiumchlorür und einem Doppelatome Ammoniak. Die Entstehung desselben gründet sich darauf, daß es Ammoniak und nicht Ammonium enthält, und die Zersetzung desselben in höherer Temperatur darauf, daß das Chlor des Chlorürs mit dem Ammoniak bildet: Chlorammonium, Stickgas und Salzsäure. Die Formel für die Zusammensetzung dieses Körpers ist: $\text{PdCl}^2 + 2\text{NH}^3$. Es ist möglich, daß die farblose Verbindung mit Kali besteht aus: $\text{K} + \text{PdCl}^2$.

Wenn man das Kalium-Palladium-Chlorür in kaustischem Ammoniak auflöst, so bekommt man eine farblose Flüssigkeit, welche so lange farblos bleibt, als sie einen Ueberschuß von Ammoniak enthält. Einer freiwilligen Verdunstung ausgesetzt, giebt sie farblose, strahlige Krystalle, gemengt mit einem gelben, pulverförmigen Stoff, in welchen die Masse, bei Verdunstung in der Wärme, ganz und gar verwandelt wird. Dieser gelbe Stoff ist ein ähnliches Ammoniaksalz, welches aber daneben Palladiumoxydul-Ammoniak enthält. Es gab 57,5 Procent Palladium.

Wenn die Lösung eines Palladiumsalzes in Ammoniak abgedunstet wird, bis der Ueberschuß dieses Alkali's

fortgegangen ist, das Salz sich aber noch nicht gelb gefärbt hat, so entsteht bei Eintröpfelung von Quecksilbercyanid im ersten Augenblick kein Niederschlag, aber nach einigen Augenblicken werden perlmutterartig glänzende, farblose Krystallschuppen gebildet, welche Cyanpalladium enthalten.

Wenn man das Kalium-Palladium-Chloridsalz mit Wasser anrührt und alsdann mit Quecksilbercyanid vermischt, so zersetzt sich das Salz, und man erhält ein flockiges, blafsrothes Cyanpalladium, welches allmählig seine Farbe verändert und hell wird, während die Flüssigkeit nach Blausäure zu riechen anfängt.

Oxyde und Sauerstoffsalze des Palladiums.

Diese sind wenig untersucht worden. Wir haben bisher nur das Oxydul gekannt, und selbst die Eigenschaften dieses sind nicht richtig erforscht worden.

Es ist bekannt, daß das Palladium bei Erhitzung bis zu einer gewissen Temperatur blau anläuft, aber man weiß nicht, was dieser Anflug eigentlich ist. Ich erhitzte fein zertheiltes Palladium, so wie man es durch Reduction der Chlorürsalze mit Wasserstoffgas bekommt, in einem Strom von Sauerstoffgas bis zum anfangenden Glühen. Der Anflug war recht schön blau, allein eine Gewichtszunahme war auf der Wage nicht wahrnehmbar, und die Veränderung erstreckte sich nur auf die Oberfläche. Durch Wasserstoffgas verschwand er; es war also ziemlich deutlich ein Oxyd.

Man hat angeführt, daß die Palladiumsalze durch Ammoniak blau würden; dieß rührt aber von Kupfer her, und hat nichts gemein mit dem blauen Ueberzug, welcher beim Glühen an der Luft gebildet wird. Wahrscheinlich werden bei dieser oberflächlichen Oxydation Verbindungen zweier Palladiumoxyde gebildet, analog den blauen Oxyden des Iridiums und des Osmiums.

Das Palladium oxydirt sich beim Schmelzen mit Alkali

und Salpeter weit weniger als die übrigen Begleiter des Platins, und die Oxydationsstufe, die sich dabei bildet, ist Oxydul. Vermischt man das Chloridsalz mit kohlen-saurem Natron und erhitzt es, bei einer noch nicht an's Glühen reichenden Hitze, so lange als es noch Gas giebt, so erhält man Kohlensäuregas und die Hälfte des Sauerstoffs, welcher das Alkali verläßt, während die andere Hälfte in Verbindung mit dem Palladium bleibt und Oxydul bildet.

Wenn das Chloridsalz mit Alkali behandelt wird, so entsteht eine bisher unbekannte Oxydationsstufe des Palladiums, welche man *Palladiumoxyd* nennen kann, und welche, nach dem was wir über die Zusammensetzung des Chloridsalzes wissen, besteht aus: *einem* Atome des Radicals und *zwei* Atomen Sauerstoff, oder, in hundert Theilen, aus: 76,92 Metall und 23,08 Sauerstoff, wogegen das Oxydul 86,94 Metall und 13,06 Sauerstoff enthält.

Uebergießt man das Chloridsalz mit kaustischem oder kohlen-saurem Kali oder Natron, so löst es sich größtentheils mit dunkel gelbbrauner Farbe auf, und wenn man die Lösung eine Weile sich selbst überläßt, so gelatinirt sie und setzt das Hydrat des Oxydes ab; filtrirt man die Flüssigkeit, so ist das Durchgehende vom aufgelöstem Oxyd gelb. Das Oxydhydrat ist dunkel gelbbraun, fast wie Umbra, und wird beim Waschen mit siedendheißem Wasser noch dunkler. Es enthält Kali, welches durch Waschen nicht fortgenommen wird. Wenn das Gemenge von Chloridsalz und Alkali bis zum Sieden erhitzt wird, so wird das gefällte Oxyd schwarz *) und die alkalische Flüssigkeit farblos.

Das

*) Bei einer höheren Temperatur giebt es Sauerstoff und geht in Oxydul über. Das braune giebt zugleich Wasser, und zwar mit einer solchen Heftigkeit, daß Alles zur Retorte hinausgeblasen wird. Das, durch Kochen gefällte, schwarze Oxyd zeigt diese Erscheinung nicht.

Das Palladiumoxyd löst sich, selbst im feuchten Zustande, träge in Säuren auf, doch löst es sich wirklich. Die Lösungen haben eine rein gelbe Farbe, und deuten auf die Gegenwart eines der Salze, welche man Palladiumoxydsalze nennen kann. Von Salzsäure wird es schnell gelöst; wenn die Säure concentrirt ist, wird, wie schon gesagt, Chlorid gebildet; ist die Säure aber etwas verdünnter, so entwickelt sich Chlor. Eine Portion Kalium-Palladium-Chlorid bleibt dabei stets ungelöst.

Die Oxydulsalze des Palladiums, die einzigen Sauerstoffsalze dieses Metalles, welche bisher bekannt waren, sind dennoch wenig untersucht worden. Sie zeigen mit Alkalien dieselbe Reihe von farblosen Verbindungen, wie das Chlorür.

Schon Fischer *) hat bemerkt, daß das salpetersaure Palladiumoxydul bei Uebersättigung mit Ammoniak ein farbloses basisches Salz liefert, welches in glänzenden, vierseitigen, rechtwinkligen Tafeln anschießt. Wird es durch Erwärmung eingetrocknet, so bleibt es in perlmutterglänzenden Schuppen zurück.

3. Iridium.

Mit diesem Metalle haben nur Tennant, und späterhin Vauquelin **) Versuche angestellt, und was wir von demselben wissen, ist das Resultat ihrer Arbeiten. Das Folgende wird indeß beweisen, wie wenig dieß als Richtschnur bei einer analytischen Untersuchung zu gebrauchen ist.

Darstellung des Iridiums. Das Iridium findet sich theils als Bestandtheil des Platinerzes, theils in Verbindung mit Osmium als eine eigne natürliche Legirung. In dem ersten Falle wird es entweder neben dem Platin vom Königswasser gelöst, oder es bleibt als ein schwar-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik, LI. p. 202.

**) *Annales de chimie*, LXXXIX. p. 150.

Annal. d. Physik. B. 89. St. 3. J. 1828. St. 7.

zes Pulver ungelöst zurück. Da die Abscheidung des Iridiums vom Platin gerade der Zweck der Analyse ist, so werde ich davon erst bei der Beschreibung der analytischen Methoden reden, und hier mich nur mit der Zerlegung des Osmium-Iridiums beschäftigen.

Diese beiden Metalle halten mit einer Festigkeit zusammen, über die man sich mit Recht verwundern muß, da die Stelle, welche sie in der elektro-chemischen Reihe einnehmen, nicht bedeutend verschieden zu seyn scheint.

Jeder Versuch zur Zersetzung dieser Verbindung muß damit anfangen, daß man sie pülvert. Sie bildet mehr oder weniger große Körnchen, die sehr hart sind und viele Festigkeit besitzen. Diese können nicht in einem steinernen Mörser zerstoßen werden, weil sich hierin nicht stark genug stampfen läßt. Am besten geschieht es in einem Mörser von Stahl, oder in einem Ringe auf einer Stahlplatte; aber die Härte der Körner ist so groß, daß, wenn die Schläge stark genug sind, sie sich in den Stahl eindrücken und darin sitzen bleiben. Man zerstoßt sie erst so viel wie möglich, und reibt sie dann so fein, daß sich das Pulver wie Graphit auf der Hand ausstrecken läßt. Nachdem sie einmal zerstoßen sind, geht das Zerreiben zu einem feineren Pulver ziemlich leicht vor sich. Man darf am Zerreiben nichts sparen, weil das feine Pulver bald zerlegt, das gröbere dagegen nur schwach angegriffen wird. Das so erhaltene Pulver kocht man mit Salzsäure, welche das abgeriebene Eisen unter Aufbrausen löst, gießt die Eisenlösung von dem Pulver ab, und wäscht dieses gut aus.

Ich hoffte diese beschwerliche Arbeit dadurch zu umgehen, daß ich 1 Th. Osmium-Iridium mit 6 Th. Wismuth zusammenschmolz, und dabei die Hitze so hoch steigerte, daß ein Viertel des Wismuths verflüchtigt wurde. Ich erwartete, daß ich, bei der Auflösung des Wismuths in Salpetersäure, das Osmium-Iridium in einem höchst fein zertheilten Zustande erhalten würde; allein ich bekam

die Flitterchen unverändert wieder, nur wogen sie etwas weniger.

Die gepülverte Verbindung wird nicht merklich durch Erhitzung in Chlorgas oder Sauerstoffgas angegriffen. Dagegen können die Metalle auf zwei Arten löslich gemacht werden, nämlich durch Zusammenschmelzung entweder mit Natrium-Platin-Chlorid oder mit Salpeter.

Die erste dieser Methoden ist gerade nicht empfehlenswerth, weil die Metalle dabei durch Platin verunreinigt werden; allein ich glaube doch, daß meine Erfahrung darüber angeführt zu werden verdient.

Zwei Theile des Metallpulvers wurden mit 3 Th. wasserfreien Chloridsalzes gemengt und in eine Glasretorte gebracht, welche nun im Sandbade so heftig erhitzt wurde, als sie es ertragen konnte, und zwar zwei Stunden lang. Osmium und Iridium scheiden hiebei, obgleich nicht gänzlich, das Platin aus, und verbinden sich mit dem Chlor und Natrium. Nachdem, was seither vom Osmium bekannt ist, hätte man erwarten sollen, daß das Chlorosmium überdestilliren und das Iridium als Doppelsalz zurückbleiben würde; allein dieß geschieht eigentlich nicht. Zwar sammelt sich vorn im Retortenhals ein grünes Chlorosmium, und weiter hinten ein rothes Sublimat, welches Chloriridium ist, allein die Menge von beiden beträgt sehr wenig. Das geschmolzene Salz löst sich ganz leicht in Wasser, mit einer so dunkelbraunen Farbe, daß die Lösung fast ganz undurchsichtig ist. Das Ungelöste ist Platin in feinen glänzenden Schuppen; aber diese enthalten auch eine Verbindung von Platin mit unaufgelöstem Osmium und Iridium, welche sich späterhin auf nassem Wege nur sehr schwierig abscheiden lassen. Die Lösung, welche nach Osmiumoxyd riecht, wird mit Königswasser vermischt und destillirt, wobei das Osmiumoxyd mit Wasser übergeht, aber doch das meiste Osmium in dem Salze bleibt. Wenn dieses nach dem Trocknen fein gepülvert, mit kohlensaurem Natron gemengt, und in einer

Glasretorte destillirt wird, so erhält man Kohlensäuregas, etwas Sauerstoffgas, und es sublimirt sich Osmiumoxyd. Ein Theil desselben folgt aber dem kohlensauren Gase, das man daher durch kaustisches Ammoniak absorbiren lassen muß. Das in der Retorte zurückgebliebene Salz ist noch gemengt mit Iridiumoxyd und metallischem Platin. Das Salz wird mit Wasser ausgezogen, und der Rückstand mit Königswasser gelöst, wobei sich das Platin, obgleich etwas mit Iridium verunreinigt, auflöst, und das Iridiumoxyd ungelöst bleibt; dieß wird mit Wasserstoff reducirt und giebt dann metallisches Iridium.

Die Zersetzung mit Salpeter ist die beste und leichteste, und läßt fast nichts zu wünschen übrig. Man mengt das feine Pulver mit eben so viel, oder etwas weniger, Salpeter, den man kurz zuvor geschmolzen hat, damit er wasserfrei sey. Das Gemenge bringt man in eine kleine Porcellanretorte, versehen mit einer tubulirten Vorlage und einem Ableitungsrohre, das in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak hinabgeht. Man erhitzt die Retorte anfangs ganz gelinde, und sieht darauf, daß die Gasentwicklung nicht allzu heftig werde, weil sonst die Masse leicht übersteigt. Gegen das Ende verstärkt man die Hitze bis zur vollen Weißgluth. Wenn kein Gas mehr entwickelt wird, ist der Versuch beendigt.

Das Salz wird in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel gethan, worin man sie mit Salzsäure und vieler Salpetersäure vermischt, so daß sie scharf sauer wird. Sie riecht dann sehr stark nach Osmium. Das Klare wird in eine Retorte gethan und destillirt, wobei man die Fugen wohl verkleben und die Vorlage gut abkühlen muß. Der ungelöste Theil wird ebenfalls mit Salzsäure und Salpetersäure vermischt, und in einer besondern Retorte destillirt, wobei das Destillat gleichfalls Osmium, und der Rückstand in der Retorte Iridium, nebst einer Portion Osmium enthält.

Man muß das Klare von dem Ungelösten absondern, um das Aufstossen beim Kochen zu verhindern, wobei leicht eine Portion der Iridiumlösung in die Vorlage getrieben wird. Man darf die alkalischen Lösungen nicht durch Papier filtriren, weil sie von diesem theilweise desoxydirt werden, wobei sich das Papier von Iridiumoxydul grün färbt, und die Lösung ungemein schwer durchgeht. Die Salpetersäure wird in überschüssiger Menge zugesetzt, damit sie die Chlordoppelsalze des Osmiums zerstöre, und dieß Metall bis zu seinem flüchtigen Oxyde oxydire.

Das, was in beiden Retorten nach der Destillation zurückbleibt, wird filtrirt, mit Chlorkalium versetzt, und zur Verjagung der überschüssigen Salz- und Salpetersäure eingetrocknet. Die trockne Salzmasse wird mit kohlen-saurem Natron gut vermischt, in einer Retorte, wie zuvor erwähnt, erhitzt, und das etwa entweichende Osmiumoxyd aufgefangen; hierauf löst man das Salz in Wasser, wobei das Iridiumoxyd zurückbleibt. Vermuthet man darin einen Platingehalt, so zieht man diesen mit Königswasser aus. Zuweilen enthält es etwas Rhodium, welches man dann durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali auszieht.

Nach allen diesen Operationen hält das Iridium dennoch eine Portion Osmium zurück, welche ihm sehr hartnäckig anhängt. Man kann es von dieser nur dadurch befreien, daß man es mit Wasserstoffgas bei einer sehr gelinden Hitze reducirt, und alsdann an offener Luft so lange dunkelrothglühend erhält, als man noch den Geruch von Osmiumoxyd verspürt. Man muß dabei das Iridium mehrere Male hinter einander reduciren und oxydiren, um es völlig vom Osmium zu befreien, was dennoch sehr schwer und langsam geschieht. Erhitzt man das Iridium zu stark, bis zur Weißgluth, so vereinigen beide Metalle sich wiederum innig und schrumpfen zusammen, wo dann das Osmium nicht mehr verbrennt.

Um alles Osmium zu erhalten, habe ich das Iridium in einen Strom von Sauerstoffgas gelinde geglüht und das Gas in kaustisches Ammoniak geleitet. Wenn das Iridium sehr mit Osmium gemengt ist, lohnt sich dieß Verfahren der Mühe, aber nicht, wenn es sich darum handelt, die letzte Spur auszutreiben. Auch kann man durch gelinde Erhitzung des Metalls in Chlorgas das meiste Osmium abscheiden, welches dann, ohne condensirt zu werden, dem Gase folgt, und in kaustischem Ammoniak aufgefangen werden muß. Wie das Iridium auf einen Osmiumgehalt zu prüfen sey, werde ich weiterhin bei dem flüchtigen Osmiumoxyd anführen.

Wenn das Iridium durch Wasserstoff reducirt worden, ist es grau, metallisch und ganz dem aus Platinsalmiak erhaltenen Platin ähnlich. Es ist unlöslich im Königswasser, in Schwefelsäure und im sauren schwefelsauren Kali. Es hat eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff, so daß es sich in fein zertheiltem Zustand beim Glühen oxydirt und in Iridiumoxyd verwandelt. In einem mehr compacten Zustande, z. B. so wie man es erhält, wenn es in Wasserstoffgas weißglühend gemacht ist, oxydirt es sich weniger leicht. Wenn es bei strenger Glühhitze zugleich mit Luft und kaustischem oder kohlen-saurem Kali in Berührung kommt, so oxydirt es sich und verbindet sich mit dem Alkali, welches dadurch gelb wird. Setzt man Salpeter hinzu, so wird der Zutritt der Luft hierbei unnöthig. Bei voller Rothglühhitze zerlegt es den Salpeter, und das Oxyd verbindet sich mit dem Kali desselben.

Atomengewicht des Iridiums und des Platins.

Die Bestimmung des Iridiumatoms geschah durch Reduction des schwarzen Kalium - Iridium - Chlorids mit Wasserstoffgas. Dieß Chlorid schießt bekanntlich, wie das entsprechende Platinsalz, in regulären Octaëdern an, und ist folglich mit demselben isomorph; auch hat

es gleiche atomistische Zusammensetzung mit diesem. 100 Theile des in einem Strom von Chlorgas gelinde geglühten Iridiums Salzes verloren, bei der Reduction mit Wasserstoffgas, 29 Th. an fortgegangenem Chlor. Da beim Platinsalze derselbe Verlust statt findet, so scheint es, daß diese Metalle, ähnlich dem Kobalt und Nickel, sehr nahe ein gleiches Atomengewicht besitzen.

Bei meinen früheren Versuchen bestimmte ich das Atomengewicht des Platins auf demselben Wege *); allein die Methoden zu Erhaltung eines reinen Platins, welche ich durch diese Versuche kennen lernte, waren mir nicht bekannt; ich beschloß daher das Atomengewicht eines völlig reinen Platins mit dem des Iridiums zu vergleichen.

Das Kalium-Platin-Chlorid wurde aus einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid durch eine gesättigte Lösung von Chlorkalium in Wasser gefällt, durch Waschen mit Weingeist von aller anhängenden Flüssigkeit befreit, und dann getrocknet, erstlich in Luft und hernach, bei einer bis zur Glühhitze reichenden Temperatur, in einem Strom von Chlorgas. 6,981 Grm. wurden mit Wasserstoffgas reducirt, und verloren dabei 2,024 Grm. an fortgegangenem Chlor. Das erhaltene Platin wog 2,822 Grm. und das Kaliumsalz 2,135 Grm.

Wie bekannt ist das Doppelsalz zusammengesetzt aus: $KCl^2 + PtCl^2$. Berechnet man nun das Atomengewicht nach dem Chlorgehalt, so findet man es = 1234,34; nach dem Chlorkalium berechnet dagegen, erhält man es = 1232,18. Der Unterschied beruht natürlicherweise, theils auf der Unmöglichkeit, die Versuche absolut genau anzustellen, theils auf kleinen Unrichtigkeiten, welche in dem Atomengewicht des Chlors und des Chlorkaliums liegen können. Vielleicht kommt man der Wahrheit am nächsten, wenn man aus beiden Resultaten die Mittelzahl nimmt, welche 1233,26 ist. Der Unterschied zwischen 0,2898, dem Chlorgehalt des Platinsalzes, und

*) *Annal. de chim. et de phys.* XVIII. p. 146.

0,2900, dem des Iridiums Salzes, liegt innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler. Ich sehe daher das Atomengewicht des Iridiums als gleich an mit dem des Platins. Hinzusetzen muß ich zwar, daß ich das Iridium nicht absolut von Osmium befreit gehabt habe; allein da dieses Metall sehr nahe dasselbe Atomengewicht wie das Iridium hat, so kann ein geringer Gehalt von ihm im Iridiumsalz nicht merklich auf den Chlorgehalt desselben einwirken.

Chlorverbindungen des Iridiums und deren Doppelsalze.

Das Iridium verbindet sich mit dem Chlor in einer größeren Anzahl von Verhältnissen, als irgend eins der vorhergehenden Metalle; es giebt nämlich Verbindungen mit 2, 3, 4 und 6 Atomen Chlor. Für so viele Verbindungen hat unsere Nomenclatur keine Namen. Ich habe deshalb folgende Benennungen für diese Verbindungen gebraucht; die erste, mit 2 At. Chlor, nenne ich *Chloriür*, die mit 3 Atomen: *Sesquichloriür*, die mit 4 Atomen: *Chlorid*, und die mit 6 Atomen: *Sesquichlorid*.

a) *Das Chlorid und seine Doppelsalze.* Da das Iridium nur dann von Königswasser aufgelöst wird, wenn es mit andern Metallen, z. B. mit Platin, zusammengesmolzen ist, und es auch dann nur in geringer Menge aufgenommen wird; so können diese Salze auf nassem Wege nicht anders, als nach der Oxydation des Metalls durch Glühen mit Kali gebildet werden, welches indess sehr umständlich ist. Ich habe jedoch gefunden, daß sich das Iridiumchlorid mit großer Leichtigkeit bildet, wenn man das Metall, fein gepulvert, sorgfältig mit Chlorkalium oder Chlornatrium vermischt, und dieß Gemenge bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aussetzt, auf gleiche Weise, wie ich es beim Rhodium beschrieben habe. Die Salzmasse wird von dem noch nicht mit Chlor verbundenen Iridium durch Auflösung

in Wasser getrennt, und da sie eine niedere Chlorungsstufe, als das Chlorid, enthalten könnte, mit Königswasser vermischt und zur Trockne verdunstet. Der Ueberschuss von dem zugesetzten Chlorkalium oder Chlornatrium kann durch Wasser in kleinen Portionen ausgezogen werden; denn das Doppelsalz ist in der Lösung dieser Salze unlöslich. Es wird alsdann in siedendheißem Wasser aufgelöst und zur Krystallisation verdunstet, wobei es jedoch immer rathsam ist, ein wenig Königswasser zuzusetzen, weil es leicht von den unbedeutendsten reducirenden Umständen auf das Sesquichlorür zurückgeführt wird.

Dieses Salz ist, wie Vauquelin schon gezeigt hat, schwarz, und schieft in regulären Octaëdern an, welche kein Wasser enthalten. Da es überdies die atomistische Zusammensetzung des entsprechenden Platinsalzes hat, so folgt, daß das Iridium und Platin isomorph sind. Ungeachtet dieses Salz schwarz ist, so giebt es doch ein rothes Pulver. Es ist unlöslich im Alkohol, und kann durch ihn aus seinen Auflösungen gefällt werden. Der Niederschlag ist je nach seiner Körnigkeit, schwarzbraun, braun oder dunkelroth. Es kann ohne Rückhalt niedergeschlagen werden, wenn die Flüssigkeit, aus der es gefällt wird, oder der Alkohol Chlorkalium aufgelöst enthält. Die Schwerlöslichkeit im Wasser, welche Vauquelin bei diesem Salz und dem entsprechenden Ammoniaksalze gefunden hat, habe ich nicht wahrgenommen. Wenn das Salz gepülvert ist, löst es sich sehr geschwind auf, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist: wenn es aber mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt ist, so werden diese Salze vom Wasser gelöst, und das Iridiumsalz bleibt wie unlöslich in der farblosen Flüssigkeit liegen. Die Lösung des Doppelsalzes im Wasser ist in dünnen Schichten gelb, und in dickeren tiefroth; daher sieht sie in einem Glasgefäß in Masse schön dunkelroth aus, während sie am Rande ihrer Oberfläche gelb erscheint. Dieß

Salz erträgt eine gelinde Glühhitze, ohne zu schmelzen oder zersetzt zu werden. In einer stärkeren Hitze wird es, ebenfalls ohne zu schmelzen, in das Sesquichlorür verwandelt, und bei einem noch stärkeren und anhaltendem Feuer gehen Chlor und Chlorkalium fort, und es bleibt metallisches Iridium mit einem Theil des Chlorkaliums zurück.

Mit Chlornatrium erhält man ein schwarzes Doppelsalz, welches theils in Tafeln, theils in vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung anschießt, und mit dem entsprechenden Platinsalze isomorph ist. Es enthält Krystallwasser und besteht aus: $\text{KCl}^2 + \text{IrCl}^3 + 6\text{H}$.

Mit Chlorammonium bildet das Iridiumchlorid ein im ganzen äußeren Verhalten dem Kaliumsalze gleiches Doppelsalz, welches in Wasser sehr schwer löslich, und in Alkohol unlöslich ist. Es wird bei trockner Destillation zersetzt und hinterläßt dabei metallisches Iridium. Es besteht aus: $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{IrCl}^3$.

Aus diesem Salze erhält man, nach Vauquelin, das Chlorid, wenn man dasselbe mit Wasser anrührt und bis zur völligen Zersetzung des Salmiaks Chlor hineinleitet; wobei man sich aber vor den Folgen der Bildung von Chlorstickstoff zu hüten hat. Man kann das Chlorid auch erhalten, wenn man das mit Kali und Salpeter geglühte Iridium gut mit Wasser auswäscht, darauf mit Königswasser behandelt und bis zur Syrupconsistenz abdunstet. Es setzt sich dann eine Portion Kaliumdoppelsalz ab, und, wenn man die concentrirte Lösung des Chlorids von dieser abgegossen hat, trocknet man sie ein, bis die überschüssige Säure verjagt ist. Sie gab, bei meinen Versuchen, keine Anzeigen von Krystallisation, sondern bildete eine schwarze, harte, gesprungene Masse, welche sich vom Glase ablösete, und eine starke Hitze ohne Zersetzung ertragen konnte. Es löste sich wiederum leicht in Wasser, mit derselben Farbe wie die Chloriddoppelsalze. Es löst sich auch in Alko-

hol, verwandelt sich aber dabei leicht in Sesquichlorür. Es hält das Wasser hartnäckig zurück, und giebt bei trockner Destillation zuerst Salzsäure, wobei Iridiumoxyd gebildet wird, und die Masse ihre Löslichkeit in Wasser verliert. In strengerer Hitze verliert es erst Chlor, reducirt sich dann anfänglich auf eine niedere Chlorverbindung und endlich auf Metall.

b) Das Sesquichlorür und seine Doppelsalze. Das Sesquichlorür wird erhalten, wenn man das mit Kali und Salpeter geglühte Iridium, nachdem es mit siedendem Wasser gut ausgelaugt ist, mit Salzsäure behandelt, die einen großen Theil der Masse mit schwarzbrauner Farbe löst. Die Lösung verdampft man zur Trockne, und zieht daraus das Sesquichlorür mit Alkohol aus, wobei eine Portion von dessen Doppelsalz mit Chlorkalium zurückbleibt. Diese Verbindung erhält man auch, wenn man das Iridium, entweder für sich oder gemengt mit Salpeter, in Chlorgas erhitzt, wobei ein dunkelbraunes Sublimat in eben nicht bedeutender Menge erhalten wird. In dieser Form ist es unlöslich in Wasser, was es auch wird, wenn man es für sich so stark erhitzt, als es ohne Zersetzung ertragen kann. Die Auflösung des Sesquichlorürs gleicht an Farbe der des Chlorids, bis auf eine Nüance, die sich nicht beschreiben läßt. Die erstere ist bei gleichem Gehalte von aufgelöstem Salze viel dunkler und zieht sich mehr in's Gelbbraune, doch kann man beide Lösungen schwerlich durch die Farbe mit einiger Sicherheit unterscheiden.

Das Doppelsalz des Sesquichlorürs mit Chlorkalium erhält man entweder, wenn man die Lösung des ersten mit Chlorkalium versetzt, oder wenn man das Kalium-Chloridsalz mit feingeriebenem Iridium vermischt und bis zum Glühen in einer Glasretorte erhitzt. Die Masse schmilzt nicht. Wenn sie alsdann, zur Absonderung des ungelösten Iridiums, mit Wasser ausgelaugt, und die Lösung eingedampft wird, so schießt zuerst etwas unzersetztes Chloridsalz an. Die Mutterlauge wird nun abge-

gossen und eingetrocknet, wobei sie, selbst bei der langsamsten freiwilligen Verdunstung, keine regelmässigen Krystalle giebt, sondern meist an den Kanten Vegetationen bildet. Das Salz ist nicht schwarz, wie das Chloridsalz, sondern dunkelgelbbraun. Zuweilen erhält man es mit einem Stich in's Blaue oder Grüne, was von etwas eingemengtem Chlorürsalz herrührt. Es ist fast unlöslich im Alkohol.

Ich habe die Zusammensetzung des Sesquichlorürs durch die Analyse dieses Doppelsalzes bestimmt, dessen concentrirte Lösung ich durch Alkohol fällte, um das Salz in fester Form rein zu erhalten, obgleich es nicht möglich ist, es frei von jeder Spur des Chlorür- oder Chlorid-Doppelsalzes zu erhalten. Hundert Theile dieses Salzes, die in einer Temperatur über $+100^{\circ}$ C., so lange bis sie nichts mehr verloren, getrocknet worden, gaben in zwei Versuchen:

Chlorkalium	32,20	31,8
Chlor	23,77	24,4
Iridium	44,03	43,8.

Vergleicht man den Chlorgehalt des Iridiums mit dem im Chlorkalium, so findet man, dafs er im ersten $1\frac{1}{2}$ Mal so viel beträgt, als im letzteren; denn in 32,2 Chlorkalium sind 15,25 Chlor und $15,25 \times 1\frac{1}{2} = 22,865$. Der Metallgehalt entspricht einem Atom Iridium. Diefs Salz besteht also aus: $KCl^2 + IrCl^3$.

Das Doppelsalz des Sesquichlorürs mit Chlornatrium, welches auf einem ähnlichen Wege erhalten wird, schmilzt beim Glühen und löst sich leicht in Wasser und Alkohol; seine concentrirten Lösungen sehen aus wie ein Gemenge von venösem Blut und Wasser.

Mit Salmiak erhält man ein leichtlösliches Doppelsalz, wenn man die Auflösung des Sesquichlorürs mit ein wenig Salmiak versetzt. Es giebt eine verworrene Salzmasse von dunkelgelbbrauner Farbe.

c) *Das Chlorür und seine Doppelsalze.* Wenn man Iridium, so wie man es durch Reduction seiner Dop-

pelsalze mit Wasserstoffgas erhält, bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aussetzt, so absorbirt es das Chlor, schwillt auf, und verwandelt sich in ein leichtes, dunkel olivengrünes, stark abschmutzendes Pulver, wobei seine Gewichtszunahme dem Gewichte von zwei Atomen Chlor entspricht. Es hat sich folglich in Chlorür, IrCl^2 , verwandelt.

Setzt man dieß Chlorür in einer Porcellanretorte einer starken Glühhitze aus, so zersetzt es sich; es geht Chlor in Gasform fort, und diesem folgend, sublimirt sich etwas Sesquichlorür und Chlorid. Enthält das Iridium etwas Osmium, so folgt dieses mit, obgleich nicht ganz vollständig. Der Rückstand ist metallisches Iridium.

Das auf diese Weise bereitete Iridiumchlorür ist unlöslich im Wasser. Salzsäure löst beim Kochen eine Spur davon auf und färbt sich dadurch grünlich. Königswasser verändert es nicht, und löst nur eine geringe Quantität von ihm auf. Indefs ist das Chlorür, auf andere Weise gebildet, nicht ganz unlöslich. Wenn man es mit kaustischem Kali zerlegt und alsdann mit Salzsäure im Ueberschusse behandelt, so wird das Chlorür wieder hergestellt und ein Theil davon in dem Ueberschusse der Säure gelöst. Die Farbe der Lösung ist ein Gemisch von Braun, Gelb und Grün. Wenn man die Lösung filtrirt und verdunstet, so wird sie bei einer gewissen Concentration gelb, und hernach läßt sie eine durchsichtige gelbe Masse auf dem Glase zurück. Der trockne, aber nicht stark erhitze, Rückstand löst sich in einer geringen Menge warmen Wassers vollkommen und mit gelber Farbe auf; wenn man aber hernach die Lösung mit kaltem Wasser sehr verdünnt, so wird sie trübe und es schlägt sich der größte Theil des Chlorürs mit bräunlich grüner Farbe nieder, während die Flüssigkeit eine gelbgrüne Farbe behält. Diese Erscheinung scheint davon herzurühren, daß das Chlorür sich chemisch mit dem Chlorwasserstoff vereinigt, und so die gelbe Verbindung

giebt, welche, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, eingetrocknet werden kann, von wenig Wasser gelöst, von vielem aber gefällt wird. Aehnliche Verbindungen des Chlorwasserstoffs mit den Chlorüren anderer Metalle sind schon sonst bekannt.

Mit Chlorkalium giebt es ein grünliches, strahliges, krystallisirendes Doppelsalz. Man erhält dieses, wenn man eine Auflösung des Sesquichlortir-Doppelsalzes mit Alkohol fällt und die bräunliche alkoholische Flüssigkeit destillirt, wobei ein Theil des Iridiums zu Metall reducirt wird und ein anderer Theil in Chlorür übergeht.

Auch mit Chlorammonium bildet es ein Doppelsalz. Wenn fein gepulvertes Kalium-Iridium-Chlorid mit kautistischem Ammoniak übergossen wird, so entsteht in einigen Augenblicken ein Brausen, wobei Stickgas entwickelt wird, die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt, und ein heller fast weißer Stoff ungelöst bleibt. Wird die Flüssigkeit, nachdem sie filtrirt ist, zur Trockne verdunstet und der Rückstand in ganz wenig Wasser gelöst, so bleibt noch eine Portion von dem weißen oder hellgrauen Stoff ungelöst. Die Lösung ist gelblichbraun. Vermischt man sie mit Alkohol, so wird ein Salz gefällt, welches in der weingeistigen Flüssigkeit bräunlich aussieht, aber nach dem Trocknen graubraun aussieht. Es ist löslich im Wasser und besteht aus: $\text{IrCl}^2 + \text{NH}^4\text{Cl}^2$.

Der unlösliche Stoff, welchen das Ammoniak in dem vorhergehenden Versuch aus dem Kalium-Chloridsalz bildet, ist nach dem Trocknen hellgrau bis grün, und etwas löslich im Wasser, so daß er sich beim Waschen vermindert; aus dem Waschwasser kann er durch Verdunstung unverändert wieder hergestellt werden. Erhitzt, schmilzt er etwas, schwillt auf, und zersetzt sich mit Hinterlassung von 56,5 Procent Iridium, von dem er folglich mehr als das vorhergehende Salz enthält. Das relative Verhältniß seiner flüchtigen Bestandtheile habe ich nicht

untersucht, und ich kann daher nichts Gewisses über seine Zusammensetzung sagen.

d) *Doppelsalze des Sesquichlorids.* Wenn man bei der Zerlegung des Osmium-Iridiums die mit Königswasser behandelte Masse, welche Chlorkalium in Ueberschufs enthält, eintrocknet und alsdann hinter einander mit kleinen Portionen Wasser übergießt, um das Chlorkalium aufzulösen, so ereignet es sich gewöhnlich, daß die erste Portion nur schwach gefärbt, die nächste aber mehr oder weniger dunkelrosenroth wird, wie die Lösung eines Rhodiumsalzes. Wenn man diese abgießt und dann wieder ganz wenig Wasser hinzusetzt, so kann man auf diese Weise zu mehreren Malen rosenrothe Lösungen erhalten, die man nun besonders sammelt. Sobald das Chlorid anfängt sich aufzulösen, zieht sich die Farbe vom Rothen in's Gelbe, und dann gießt man die Lösungen nicht mehr zu den früheren. Die rothe Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand zu feinem Pulver gerieben, und mit Weingeist von 0,84 ausgelaugt, welcher das Chlorkalium auflöst und eine geringe Röthe von dem Iridiumsalze annimmt. Endlich bleibt ein braunes Salzpulver zurück, welches sich mit rosenrother Farbe in Wasser auflöst, und bei freiwilliger Verdunstung daraus in vierseitigen, braunen, durchsichtigen, rubinrothen Krystallen anschießt, welche aus rhombischen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung bestehen.

Dieses Salz gleicht einem Rhodiumsalze so sehr, daß es verzeihlich wäre es für ein solches zu halten; allein es hat eine ganz andere Zusammensetzung als das rothe Kalium-Rhodiumsalz, und enthält auch kein Rhodium. 100 Th. dieses Salzes, so lange erhitzt als noch eine Spur von Feuchtigkeit auftrat, wurden durch Wasserstoffgas zerlegt. Dadurch fanden sich in demselben: 24,17 Th. Chlor, 23,92 Th. Metall, und 51,91 Th. Chlorkalium. Bei Berechnung dieser Resultate findet man, daß der

Chlorgehalt des Metallsalzes dem des Kaliumsalzes gleich ist. Dagegen ist der Metallgehalt nur $\frac{2}{3}$ von dem im Iridiumchloride, und nahe dem eines Rhodiumsalzes gleich, worin Kalium und Rhodium gleiche Mengen Chlor aufgenommen haben würden.

Um auszumitteln, ob das erhaltene Metall wohl Rhodium sey, schmolz ich es sehr lange mit saurem schwefelsauren Kali; allein dieß löste nicht das mindeste auf, gab aber ein schwarzblaues Oxyd. Dieß Iridiumoxyd wurde mit Wasserstoffgas reducirt, und mit Chlorkalium in Chlorgas erhitzt, wodurch aber kein rosenrothes, sondern das gewöhnliche dunkelbraune oder rothe Iridiumsalz erhalten wurde. Ich habe das rosenrothe Salz nicht nach Belieben hervorbringen können, nicht einmal, als ich die Auflösung des Chloridsalzes mit Chlor sättigte, oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali kochte und abdunstete. Dieß und der Umstand, daß das rothe Salz bei den vorhergehenden Auflösungen und Abdunstungen ein grünes Pulver absetzte, welches nicht bei den Chloridsalzen geschieht, brachte mich auf die Vermuthung, daß in diesem Salze ein anderes Metall als Iridium enthalten sey.

Dieser grüne ungelöste Stoff verhält sich indess wie Iridiumchlorür, und ich habe bis jetzt keinen Grund, daß Metall in diesem Salze für etwas anderes als für Iridium zu halten. Berechnet man die Zusammensetzung des Salzes, so findet man sie übereinstimmend mit der Annahme, daß ein Atom Chlorkalium sich vereinigt habe mit einem Atome Chloriridium, in welchem das Metall mit 6 Atomen Chlor verbunden ist, wonach für dasselbe die Formel: $3KCl^2 + IrCl^6$ entsteht. Die berechnete Zusammensetzung verglichen mit der beobachteten giebt folgendes:

	Berechnet.	Beobachtet.
Chlorkalium	52,21	51,91
Chlor	24,78	24,17
Iridium	23,01	23,92.

Die

Die Abweichungen des analytischen Resultats rühren von der Unmöglichkeit her, dieß Salz ganz frei vom Kalium-Iridium-Chlorid zu erhalten.

Dieß Salz wird aus seiner Auflösung in Wasser durch Alkohol mit blaß rosenrother Farbe gefällt; aber es bleibt viel von dem Salze in der weingeistigen Flüssigkeit zurück, welche man abdestilliren kann, ohne daß das Salz dadurch auf eine niedere Chlorungsstufe gebracht wird. Man kann mit Schwefelwasserstoffgas die übrigen Chlorsalze des Iridiums niederschlagen, während dieses in der Flüssigkeit bleibt. Aus diesem Grunde geht eine durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Iridiumlösung rosenroth durch's Filtrum. Wenn indeß die Flüssigkeit vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, und, in einer zugestopften Flasche, bei $+60^{\circ}$ C. in Digestion gestellt wird, so zersetzt sich allmählig auch dieses Salz zum größten Theile, obgleich immer ein Theil übrig bleibt, der sich auf diese Weise nicht ausfällen läßt.

Oxyde und Sauerstoffsalze des Iridiums.

Das Iridium hat eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff; es nimmt denselben beim Glühen auf und behält ihn in voller Glühhitze, wird aber, wie das Nickel, bei einer noch höheren Temperatur ohne Zusatz reducirt. Jeder seiner Chlorverbindungen entspricht ein Oxyd, und jedes dieser Oxyde vereinigt sich mit Säuren zu Salzen. Dieß macht viele Schwierigkeit in der Benennung derselben, da unsere Nomenclatur nur für zwei Salzbasen berechnet ist. Bis weiteres werde ich für diese Oxyde dieselbe Benennungsweise gebrauchen, welche ich bei den Chlorverbindungen angewandt habe. Diese Oxyde sind: *Oxydul*, Ir, *Sesquioxydul*, Ir, *Oxyd*, Ir, und *Sesquioxyd*, Ir. Die Zusammensetzung derselben ist dadurch bestimmt, daß sie aus der Zersetzung der Chlorverbindungen durch Alkali entstehen.

a) *Oxydul*. Wenn das auf trockenem Wege bereitete Chlorür mit einer etwas concentrirten Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so scheidet sich das Oxydul in Form eines schweren schwarzen Pulvers ab, welches beim Kochen mit Säuren, obgleich diese dabei einen Stich in's Grüne bekommen, höchst unbedeutend angegriffen wird. Die Lauge, mit welcher das Chlorür gekocht wird, färbt sich allmählig purpurroth und endlich tief dunkelblau; dieß scheint von einer höheren Oxydation des aufgelösten Oxyduls herzurühren. Die Quantität, welche hiebei vom Alkali gelöst wird, ist sehr gering.

Wenn ein lösliches Chlorürdoppelsalz mit kohlensaurem Kali gefällt wird, so bekommt man einen grau-grünen voluminösen Niederschlag, welcher das Hydrat des Oxyduls ist. Am leichtesten erhält man dieß, wenn man die Auflösung des Natrium-Iridium-Sesquichlorürs mit Chlorkalium vermischt und abdunstet, wobei sich Kalium-Iridium-Chlorid absetzt, und Chlorürsalz in der Flüssigkeit zurückbleibt, welches nun durch gelinde Digestion mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen wird. Man muß hiebei das kohlensaure Kali so wenig als möglich im Ueberschuß zusetzen, weil das Oxydul davon mit grüngelber Farbe aufgelöst wird.

Dieses Hydrat wird in der Wärme von Säuren zu schmutzig grünen Oxydulsalzen gelöst. Die Lösung in Salpetersäure, sich selbst überlassen, nimmt allmählig eine schöne Purpurfarbe an; wenn sie aber bei gelinder Wärme eingetrocknet, und dann wieder aufgelöst wird, so ist sie schön grün gelb wie zuvor. Ich habe keine Versuche über die einzelnen Oxydulsalze angestellt, sondern mich nur begnügt ihr Daseyn nachzuweisen.

b) *Sesquioxydul*. Dieß bildet sich vorzugsweise, sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege. Auf trockenem Wege erhält man es, wenn man Kalium-Iridium-Chloridsalz mit einer gleichen Gewichtsmenge kohlensauren Kali's oder Natrons gut mischt, und in einem be-

deckten Gefäße erhitzt, bis die Masse anfängt am Boden gelinde zu glühen. Erhitzt man das Gemenge bedeutend darüber, so treibt das Oxyd die Kohlensäure aus und verbindet sich mit dem Alkali, wodurch man dann mit Wasser eine gelbe oxydhaltige Auflösung bekommt. Bei mäßiger Hitze ist dagegen die Auflösung des Alkali's farblos und frei von aufgelöstem Iridium.

Wenn man die Salzmasse in siedendem Wasser löst und filtrirt, so bleibt auf dem Filtrum ein zartes schwarzblaues Pulver, welches, nachdem die Salzlösung durchgegangen ist, eine grofse Neigung hat mit dem reinen Waschwasser durch das Papier zu gehen und eine grau-blaue trübe Flüssigkeit zu bilden, welche sich setzt, wenn sie in das salzhaltige Wasser fällt. Man wäscht daher diefs Oxyd mit einer Lösung von Salmiak, und raucht hernach den etwa darin gebliebenen Salmiak fort.

In diesem Zustande ist das Sesquioxydul unlöslich in Säuren; sogar durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, worin sich fein zertheiltes Iridium bis zu dieser Stufe oxydirt, wird es nicht gelöst. Vom Wasserstoffgas wird es ohne Mitwirkung von äußerer Wärme zerlegt; es erhitzt sich mit ihm und wird zu Metall reducirt, ein Umstand, welcher davon herzurühren scheint, dafs es, wie das Metall, die Eigenschaft hat, Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser zu vereinigen. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, wird es unter lebhafter Detonation zersetzt. Ich bin überzeugt, dafs dieses Oxyd von den Chemikern, welche mit dem Iridium gearbeitet haben, für regulinisches Metall in fein zertheiltem Zustande gehalten worden ist.

Die Zusammensetzung dieses Oxydes habe ich auf die Weise bestimmt, welche schon beim Rhodium und Palladium von mir angewandt ist, hier beim Iridium aber weit übereinstimmendere Resultate liefert. Diese Methode besteht darin, dafs man das Gemenge von Kohlensäuregas und Sauerstoffgas, welches sich, beim Glühen

von Kalium-Iridium-Chlorid mit kohlensaurem Natron entwickelt, auffängt und analysirt. Die gesammelte Gasmenge wurde in vier graduirten Eprouvetten aufgefangen. Nach Absorption der Kohlensäure durch kaustisches Kali, betrug der Rückstand, in der ersten: 0,114, in der zweiten: 0,12, in der dritten: 0,11, und in der vierten: 0,112. Wenn man voraussetzt, daß der Sauerstoff, welchen das Alkali neben der Kohlensäure verliert, sich zu dem, welcher das Metall dabei aufnimmt, verhält $=4:3$, so muß das Gasgemenge, welches man erhält, bestehen aus: 88,89 Th. Kohlensäuregas und 11,11 Th. Sauerstoffgas. Da hiemit das Resultat des Versuches übereinstimmt, so folgt daraus, daß das Sesquioxvd besteht aus *zwei* Atomen Radical und *drei* Atomen Sauerstoff.

Wenn das Sesquichlorür mit einem Alkali gefällt wird, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher das Hydrat vom Sesquioxvdul ist. Es geschieht indeß zuweilen, daß, selbst nach einer Digestion, kein Niederschlag entsteht; worauf dieses beruht, ist mir unbekannt. Der Niederschlag enthält immer Alkali, welches nicht ausgewaschen werden kann; wenn man ihn mit Ammoniak erhalten hat, so detonirt er schwach bei Erhitzung und reducirt sich. Er löst sich in Säuren mit brauner oder schmutzig purpurrother Farbe, und giebt eigenthümliche Sauerstoffsalze, deren Auflösungen einem Gemenge von venösem Blute mit Wasser gleichen.

Dieses Oxyd wird auch gebildet, wenn man Iridium mit Alkali und Salpeter glüht; doch ist die Gegenwart des letzteren unnöthig, wenn die Luft freien Zutritt hat. Die geschmolzene Verbindung ist dunkel gelbbraun, und löst sich im Wasser mit einer schönen tief braungelben Farbe. Die Lösung hat einen eben so lockeren Bestand, wie die des mangansauren Kali's, und setzt bei unbedeutenden reducirenden Ursachen Oxydul ab, um so mehr, je verdünnter die Flüssigkeit ist.

Die feste Verbindung von Kali und Iridium-Sesqui-

oxydul enthält von dem letzteren mehr, als mit in Auflösung folgen kann, und deshalb wird sie vom Wasser zersetzt, welches Sesquioxydul verbunden mit weniger Kali ungelöst läßt. Dieser ungelöste, aus der Verbindung mit Alkali abgeschiedene Theil, löst sich in Säuren.

Ein anderer Theil von dem mit Alkali Geglühten ist ganz unlöslich, und besteht theils in Iridium, welches nicht oxydirt wurde, theils in Oxydul, zu dessen Verbindung mit Alkali es entweder an hinreichendem Alkali oder an hinreichend hoher Temperatur fehlte. Deshalb löst sich auch weit mehr Iridium mit Salpeter in einer Porcellanretorte, als mit kaustischem Kali in einem Silbertiegel, weil man bei der ersteren eine weit stärkere Hitze geben kann.

Schmilzt man Iridiumoxyd in einem Platintiegel mit kohlen-saurem Kali bei einer sehr hohen Temperatur zusammen, so verbindet sich das Oxyd mit dem Alkali zu einer gelben oder brandgelben Salzmasse, welche, wie sich nach dem Erkalten beim Herausnehmen aus dem Tiegel zeigt, dessen Politur nicht im Mindesten angegriffen hat. Wenn man aber Wasser auf das Salz gießt und damit erhitzt, so setzt sich auf das Platin eine dunkle Oxydhaut von grünbrauner Farbe ab, nicht unähnlich einem dicken Beschlage von Schwefel auf Silber. Dasselbe geschieht auch in einem Silbertiegel. Auf gleiche Weise werden auch die Platintiegel etwas fleckig, wenn man Iridium mit saurem schwefelsauren Kali in ihnen schmilzt.

Ich habe nicht bemerken können, daß sich, bei Auflösung des durch Glühen mit Alkali erhaltenen Oxydes in Salzsäure, eine Portion Chloridsalz bilde, und daraus schliesse ich, daß das Sesquioxydul die höchste Oxydationsstufe des Iridiums ist, welche auf trockenem Wege entstehen kann.

c) *Oxyd*. Ich habe dasselbe nicht isoliren können. Es ist so vollkommen löslich in kaustischen und kohlen-

sauren Alkalien, daß keine Portion davon gefällt wird, wie viel oder wenig auch hinzugesetzt ist, weder in der Kälte noch bei Digestion. Wenn man das Kalium-Chloridsalz mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron siedet, so erhält man unter Aufbrausen einen schwarzen Niederschlag; aber dieser besitzt nach dem Auswaschen alle Eigenschaften des Sesquioxids, und giebt bei Behandlung mit Salzsäure eine dunkelbraune Auflösung, aus welcher man kein Kalium-Chloridsalz bekommt. Man könnte, um das Verhalten der Alkalien zu dem Chloride zu erklären, meinen, daß sie es deshalb nicht zerlegen, weil dieses Oxyd nicht existire; daß aber diese Erklärung unrichtig ist, ersieht man daraus, daß das Schwefeliridium, aus dem Chlorid mit Schwefelwasserstoff dargestellt, mit größter Leichtigkeit von Salpetersäure zu schwefelsaurem Iridiumoxyd gelöst wird, welches sich zu den Alkalien ganz auf dieselbe Weise verhält.

Wenn man dieses schwefelsaure Salz mit Chlorbarium vermischt, so wird eine sehr feste Verbindung des Oxydes mit dem schwefelsauren Baryt gefällt; und wenn man das Chloridsalz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, so wird von einer geringen Menge des Oxydulsalzes eine gelbbraune, flockige Masse gefällt, welche ein basisches Chloridsalz (eine Verbindung von Chlorid mit Oxyd) ist, wobei Quecksilberchlorid in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Setzt man noch mehr Oxydulsalz hinzu, so fällt ein hellgelbes Gemenge von Quecksilberchlorür und dem basischen Salze nieder. Digerirt man diesen Niederschlag mit der Flüssigkeit, so bekommt man, je nach den Umständen, Quecksilberchlorid oder Quecksilberchlorür und Iridiumchlorür, und die Farbe des Niederschlags wird graugrün.

d) *Sesquioxyd*. Dieß erhält man, wenn man das (von Ammoniak freie) rosenrothe Kalium-Iridiumsalz mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt. Es wird da-

bei ganz unbedeutend getrübt; wenn man es aber in Digestion stellt, so wird ein gelatinöses Hydrat gefällt, welches, auf ein Filtrum gebracht, braungelb oder grünlich ist, und dem Oxydhydrat, welches man unter gleichen Umständen aus den Rhodiumsalzen bekommt, in dem Maasse gleicht, daß man es im Aeußeren nicht davon unterscheiden kann. Das Durchgehende ist von diesem Oxyde gelb gefärbt, da ein Theil desselben mit dieser Farbe von dem Alkali gelöst wird. Behandelt man das gewaschene Hydrat mit Salzsäure, so löst es sich, wie Rhodiumoxydhydrat, mit gelber Farbe auf, und erst bei anfangender Eintrocknung wird es roth. Das Salz, welches man dann erhält, ist regenirtes Doppelsalz, aus welchem Alkohol keine Spur von isolirtem Sesquichlorid zieht. Diefes beweist, daß das Oxydhydrat eine Verbindung von Oxyd mit Kali ist. Erhitzt man das trockne Hydrat im Destillationsgefäße, so wird es unter einer fast augenblicklichen Decrepitation zersetzt, wodurch es zur Retorte hinausgeworfen wird, wie das Hydrat des Palladiumoxyds. Da das Sesquichlorid *ein* Atom Metall mit *sechs* Atomen Chlor enthält, so besteht dieses Sesquioxvd aus *einem* Atome Metalle und *drei* Atomen Sauerstoff.

Tennant und Vauquelin haben, als besonders charakteristisch für das Iridium, ein blaues Oxyd beschrieben, welches sich in Säuren und Alkalien mit blauer Farbe löse. Diefes Oxyd ist auch wirklich vorhanden; da es aber weniger Sauerstoff als das Sesquioxvdul und mehr als das Oxydul enthält, so gehört es zu den Verbindungen, von denen wir Beispiele beim Eisen, Mangan, Wolfram und Molybdän kennen, und von welchen die meisten auch dieselbe gesättigte blaue Farbe besitzen. Ich habe dies blaue Iridiumoxyd nicht so vollständig isoliren können, als zu einer Analyse desselben erforderlich gewesen wäre; denn es enthält gewöhnlich immer Alkali, besonders Ammoniak, womit es eine Art von detonirender Verbindung eingeht, welche indess nicht explodirt,

sondern blofs decrepitirt. Man erhält es zuweilen, wenn man Iridium in einem bedeckten Gefäße mit Kalihydrat behandelt, zuweilen, wenn man das Natrium-Chloridsalz mit Iridium zusammenschmilzt und die Lösung mit kautistischem Ammoniak fällt. Die sicherste Weise, es darzustellen, besteht darin, dafs man die Auflösung eines Chlorid-Doppelsalzes mit kaustischem Ammoniak in Ueberschuß versetzt und die Mischung abdampft, bis sie nur wenig mehr nach Ammoniak riecht. Sie wird dabei allmählig blau, und endlich schlägt sich das blaue Oxyd nieder. Verdunstet man die Flüssigkeit zur Trockne, so verschwindet es wieder. Das gefällte Oxyd bringt man auf ein Filtrum. Zuweilen ist das Durchgehende ganz farblos, zuweilen löst sich das Oxyd in dem Waschwasser, und theilt diesem eine blaß blaue Farbe mit. Diefs Verhalten gleicht völlig dem der blauen Oxyde des Wolframs und Molybdäns.

Die Iridiumlösungen kann man mit allen Regenbogenfarben erhalten, ohne dafs diefs von fremden Einmengen herrührte. Sie sind rosenroth vom Sesquichlorid, dunkelroth, brandgelb oder gelb, je nach der Verdünnung, vom Chlorid und Sesquichlorür, grün, wenn diese beiden mit dem blauen Oxyd gemengt sind, und endlich blau oder purpurfarben, wenn sie, wie es scheint, eine Verbindung vom Sesquichlorür oder Sesquioxydul mit noch mehr Chlorür oder Oxydul, als im blauen Oxyde ist, enthalten. Die schmutzig grüne Farbe gehört dem Chlorüre an.

Vauquelin und Tennant haben gefunden, dafs die Iridiumlösungen ihre Farbe durch schweflige Säure, durch Eisenoxydulsalze und durch Ammoniak verlieren. Diefs ist aber nur der Fall, wenn sie sehr verdünnt sind, sonst bleiben sie gelbgrün. Diese Reductionen gehen niemals weiter als bis zum Chlorür; denn wenn man die Auflösung eines Chlorürsalzes mit diesen Reagenzien vermischt, bleibt die Farbe desselben ganz unverändert. Die

Vermuthung, dafs das Iridium in seiner niedrigsten Verbindungsstufe mit Chlor oder Sauerstoff farblose Verbindungen hervorbringe, ist also ungegründet.

Schwefeliridium.

Das Iridium scheint sich mit dem Schwefel in eben so vielen Verhältnissen als mit dem Sauerstoff zu verbinden, da seine Chlorverbindungen sich sämmtlich durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen lassen. Diese Niederschläge sind dunkelbraun oder fast schwarz, und gleichen völlig denen, welche man vom Platin, Palladium und Rhodium bekommt. Sie werden beim Trocknen nicht sauer, wie das Schwefelplatin, geben aber, bei Erhitzung in einem Destillationsgefäfse, anfangs schweflige Säure, zum Beweise, dafs beim Trocknen eine Oxydation angefangen hat. Schwefeliridium löst sich leichter in Schwefelkalium und in wasserstoffgeschwefelten Salzen als Schwefelplatin. Aus einer solchen Auflösung mit einer Säure gefällt, ist es bis zu einem gewissen Grade mit rothbrauner Farbe löslich in Wasser, so dafs das Waschwasser, nachdem die Säure durchgegangen ist, stark gefärbt wird. Ein grofser Ueberschufs an Säure hindert die Löslichkeit desselben, und daher scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit, in dem Maafse als die Säure concentrirter wird, das Aufgelöste wieder ab, obgleich nicht Alles gefällt wird. Durch den geringsten Gehalt von Salpetersäure in der Flüssigkeit wird es, beim Verdunsten, zu schwefelsaurem Iridiumoxyd oxydirt.

Die höheren Schwefelungsstufen lösen sich in kalter Salpetersäure mit grofser Leichtigkeit und ohne Rückstand. War das Schwefelmetall in Ueberschufs zugegen, so entsteht Oxydul- oder Sesquioxydulsalz, und die Lösung wird grünbraun oder rothbraun. Bei Ueberschufs von Säure, und besonders bei Anwendung von Wärme, erhält man schwefelsaures Iridiumoxyd, und die Flüssigkeit wird rein hell brandgelb. Ist die Säure concentrirt,

so geschieht es, wie beim Schwefelrhodium, dafs viel von dem neugebildeten schwefelsaurem Salze in der Säure ungelöst bleibt, dafs es aber sich auflöst, wenn man die Säure abgiefst oder Wasser hinzusetzt.

Ist das Schwefeliridium mit Schwefelplatin gemengt, so kann man das meiste Iridium, vereinigt mit ein wenig Platin, mit Salpetersäure ausziehen, da das Schwefelplatin gröfstentheils ungelöst bleibt, so lange man nicht Wärme anwendet.

Wenn man Schwefeliridium destillirt, so gehen Wasser, schweflige Säure und später Schwefel fort, während ein graues, dem Schwefelblei ähnliches, Schwefeliridium zurückbleibt, welches durch blofse Erhitzung nicht zerlegt werden kann. Diefs löst sich nicht mehr in Salpetersäure und ganz unbedeutend in Königswasser, welches indess allmählig auf dasselbe einwirkt, und sich schwach, aber schön grün färbt. Diese Schwefelungsstufe scheint also *IrS* zu seyn, und giebt mit Königswasser schwefelsaures Oxydul, von welchem die grüne Farbe herrührt.

Rüstet man dieses Schwefelmetall, so geht viele schweflige Säure fort und die Masse wird dunkelbraun. Sie verwandelt sich dabei in ein basisches schwefelsaures Salz, welches durch Glühen nicht zersetzt wird.

(Schlufs im nächsten Hefte.)

VIII. *Ueber die Natur der Kohlenstickstoffsäure;* *von F. Wöhler.*

Durch die merkwürdigen Resultate, welche Hr. Liebig bei seinen Untersuchungen über die Kohlenstickstoffsäure erhalten hat, ist die Aufmerksamkeit der Chemiker von Neuem auf diese Substanz gelenkt worden. Die frühere Ansicht von der Natur derselben war bekannt-