

Platinmetalle.

Zu dieser Gruppe von edlen Metallen zählen wir, ausser dem Platin selbst, das Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Osmium. Sie kommen fast immer gemeinsam, und zwar im gediegenen Zustande, als Begleiter des Platins, in der Natur vor (zuweilen auch noch in Gesellschaft mit Gold, Eisen und Kupfer). Das sogenannte Platinerz enthält dieselben als Legirungen. Dieses Erz findet sich am Ural, in Californien, Australien, Borneo und wenigen anderen Gegenden, gleich dem Golde, im Sande und aufgeschwemmten Boden.

Jene sechs Metalle sind in vielen Punkten einander unverkennbar ähnlich, zeigen dabei aber auch bemerkenswerthe Verschiedenheiten. Eine solche giebt sich durch Vergleichung ihrer Atomgewichte und specifischen Gewichte zu erkennen. Drei derselben, nämlich das Platin, Iridium und Osmium, besitzen ein beinahe doppelt so hohes Atomgewicht und Eigengewicht, wie die anderen drei, das Palladium, Rhodium, Ruthenium, was aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	Atomgew.	Spec. Gew.		Atomgew.	Spec. Gew.
Platin . . .	194·5	21·5	Palladium . . .	106	11·8
Iridium . .	192·7	22·38	Rhodium	104	12·1
Osmium . .	198·5	22·4	Ruthenium . . .	104	12·3

Eine zweite sehr auffällige Verschiedenheit zeigen jene Metalle in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff. Die Mehrzahl derselben besitzt zum Sauerstoff geringe Affinität und vermag sich selbst beim Erhitzen in Sauerstoff direct nicht damit zu verbinden, im Gegentheil verlieren die auf Umwegen dargestellten Oxyde der meisten derselben durch Erhitzen ihren Sauerstoff; das Osmium dagegen, wie auch das Ruthenium, nehmen beim Erhitzen schon aus der Luft begierig Sauerstoff auf, und geben damit flüchtige Verbindungen von saurem Charakter.

Von den seltenen sechs Platinmetallen kommt das Platin in weitaus grösster Menge vor, auch sind seine Verbindungen besser

gekannt, als die der anderen beigemengten Metalle, zumal wir von diesem Metalle mehrfache Anwendung, auch in der Technik, machen. Immerhin hat die Mehrzahl aller jener Verbindungen vorerst noch untergeordnete chemische Bedeutung.

Platin.

(Chemisches Zeichen: Pt. — Atomgewicht: 194·5.)

Man gewinnt das Metall aus dem Platinerz, nachdem man daraus durch Behandlung mit verdünntem Königswasser das Gold ausgezogen hat, durch anhaltendes Erhitzen mit starkem Königswasser. Hierdurch geht das Platin nebst wenig Iridium als Chlorid in Lösung. Der Rückstand besteht meist aus einer Legirung von Iridium und Osmium, welche nicht von Königswasser angegriffen wird. Zur Reindarstellung des Platins wird die Lösung zur Trockne verdampft, das rückständige Platinchlorid in Wasser gelöst und mit Salmiaklösung vermischt. Dadurch fällt ein in Wasser schwer lösliches, in Alkohol unlösliches Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorammonium, der sogenannte Platinsalmiak, nieder, welches, abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und dann gegläht wird. Metallisches Platin hinterbleibt als graue, schwammige Masse, der sogenannte Platinschwamm. Dieses ist das Material zur Bereitung des compacten metallglänzenden Platins, welches dann nur noch kleine Mengen Iridium beigemengt enthält. — Die Methoden, welche in den sogenannten Platinschmelzen, d. i. den Anstalten, wo die Platinmetalle dargestellt werden, in Anwendung kommen, um das Platin vollends vom Iridium zu befreien, und um auch die anderen Platinmetalle zu separiren, sind zahlreich und zum Theil sehr umständlich; dieselben finden sich in den grösseren Lehrbüchern beschrieben.

Das Platin ist ein grauweisses Metall, stark glänzend, von 21·5 specif. Gewicht, sehr geschmeidig und dehnbar, und von grosser Festigkeit, hinsichtlich der es dem Eisen kaum nachsteht. Kleine Beimengungen von Iridium beeinträchtigen seine Geschmeidigkeit erheblich, erhöhen aber seine Brauchbarkeit zu Geräthen, insofern sie es widerstandsfähiger gegen Reagentien machen. —

Es ist durch die Hitze unserer gewöhnlichen Glühöfen nicht zum Schmelzen zu bringen, im Knallgasgebläse ist es leicht schmelzbar. Als Schmelztiegel dient ein ausgehöhltes Stück dichten Aetzkalks und der S. 29 abgebildete Gebläseapparat. — Dünner Platindraht, im Knallgasgebläse erhitzt, schmilzt sofort; das Metall verflüchtigt sich dabei sogar theilweise.

Das Platin theilt mit dem Eisen die Eigenschaft der Schweissbarkeit. In Weissgluth, aber noch weit unter seiner Schmelztemperatur, lassen sich zwei Platinstücke durch Hämmern zusammenschweissen. Ebenso wird das schwammige Platin, welches beim Glühen von Platinsalmiak zurückbleibt, wenn man es in hoher Temperatur einem starken Druck aussetzt, zu einer homogenen, compacten Masse, welche aber meist noch kleine Luftbläschen einschliesst. Diese sind die Ursache, dass Platintiegel, aus solchem geschweissten Platin hergestellt, durch starkes Glühen oft kleine Beulen bekommen. Die eingeschlossene Luft dehnt sich in der Hitze aus, und treibt das umschliessende Platin auf.

Wir können das Platin in noch viel feiner vertheiltem Zustande darstellen, als wir es im Platinschwamm kennen, nämlich als kohlschwarzes, lockeres, stark abfärbendes Pulver, Platinschwarz oder Platinmohr genannt. Das Platinschwarz entsteht durch Reduction von Platinchlorür in alkalischer Lösung, dadurch, dass man Platinchlorür mit Kalilauge zum Sieden erhitzt, und der heissen Mischung nach und nach Alkohol zufügt, wobei jedesmal ein lebhaftes Aufkochen erfolgt. Während das Chlor des Chlorplatins sich mit dem Kalium des Kaliumoxydhydrats vereinigt, oxydirt der Sauerstoff des letzteren den Alkohol zu Aldehyd und Essigsäure. Das ausgeschiedene, schwarze Pulver, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Gase und besonders Sauerstoff auf sich niederzuschlagen, zu condensiren, und wird hierdurch zu einem kräftigen Oxydationsmittel.

Es ist bekannt, dass Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur auf denselben strömendes Wasserstoffgas entzündet, auf welcher Eigenschaft die Wirkung der Döbereiner'schen Feuerzeuge beruht. Der auf dem Platin stark verdichtete Sauerstoff hat stärkere chemische Affinität, als das gewöhnliche dünnere Sauerstoffgas; möglich, dass das Platin die aus zwei Atomen bestehenden Sauerstoffmolecüle in solche umwandelt, welche drei

Atome desselben enthalten und diese als Ozon condensirt. Da nun das Platin auch Wasserstoff verdichtet, so ist begreiflich, dass, wenn letzteres mit dem im Platin verdichteten Sauerstoff zusammentrifft, beide sich vereinigen und dadurch eine solche Temperaturerhöhung bewirken, dass Entzündung erfolgt.

Das compacte Platin, welches den Gasen eine weit geringere Oberfläche darbietet, vermag weniger Sauerstoff zu verdichten, als das schwammige Metall, und wirkt daher weniger energisch, auch nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bringt man aber eine zum schwachen Glühen erhitzte Spirale von Platindraht oder dünnes Platinblech in ein offenes Gefäß, auf dessen Boden sich Aether befindet, so oxydirt sich das, in dem Gefäße neben atmosphärischer Luft vorhandene Aethergas durch den ihm vom Platin zugeführten Sauerstoff zu Aldehyd und Essigsäure mit so beträchtlicher Wärmeentwicklung, dass das Platin längere Zeit glühend bleibt, ja dass sich das Aethergas bisweilen entzündet. Es ist schon S. 187 mitgetheilt, dass erhitztes, compactes Platin die Fähigkeit besitzt, schweflige Säure und Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid zu vereinigen, ohne selbst dabei verändert zu werden. — Am Kräftigsten oxydirend wirkt, wie erwähnt, der das Metall in feinsten Vertheilung enthaltende Platinmohr; derselbe absorbirt das 200fache seines Volums Sauerstoff und mehr, so dass man wohl annehmen darf, der Sauerstoff sei darin im flüssigen oder gar festen Zustande vorhanden. Wird Platinmohr an der Luft mit Alkohol befeuchtet, so erfolgt sofort sogenannte langsame Verbrennung des letzteren zu Aldehyd und Essigsäure, welche so viel Wärme erzeugt, dass der Mohr glühend wird und lange Zeit fortglimmt.

Das Platin wird weder von Salpetersäure, noch von Salzsäure noch auch von Schwefelsäure gelöst, wohl aber von Königswasser unter Bildung von Platinchlorid. — Schmelzende Alkalien, besonders Lithionhydrat, greifen das Platin in Rothglühhitze an, noch mehr ein Gemenge von schmelzendem Kalihydrat und Salpeter. Kohlensaures Natron wirkt selbst bei Weissglühhitze nicht darauf ein. — Von Schwefel wird das compacte Platin wenig verändert, Phosphor und Arsen greifen es in der Glühhitze an, mit vielen Metallen schmilzt es leicht zusammen. Auch ein Gemisch von Kieselsäure und Kohle wirken verändernd auf Platin ein, indem sich

Siliciumplatin bildet. Platingefässe werden deshalb bald zerstört, wenn man sie mit glühenden Kohlen in unmittelbare Berührung bringt.

Die Eigenschaft des Platins, bei keinem durch unsere Glühöfen erzeugten Hitzgrade zu schmelzen, sich an der Luft durchaus nicht zu oxydiren, und allen Säuren, auch der Fluorwasserstoffsäure, zu widerstehen mit Ausnahme des Königswassers, machen dieses Metall dem Chemiker geradezu unentbehrlich. Er benutzt es in Form von Draht, von Blech, Schaalen und Tiegeln, Spateln, Zangen, Röhren, Retorten etc. Auch in der Industrie hat es Anwendung gefunden. Aus ihm sind die grossen, kostbaren Retorten gefertigt, in welchen die Schwefelsäure concentrirt und woraus sie destillirt wird. Früher wurde in Russland das Platin zu Münzen ausgeprägt, was gegenwärtig nicht mehr geschieht. — Trotz der Seltenheit des Platins ist sein Preis doch geringer, als der des Goldes; es ist aber beträchtlich theurer, als Silber.

Verbindungen des Platins.

Das Platin geht mit anderen Elementen zwei Reihen von Verbindungen ein, Platinüre und Platinide, in welchen es gleich dem Kohlenstoff und Zinn als zwei- und als vierwerthiges Element fungirt. Es kommen hier besonders die Chloride des Platins und die sehr interessanten sogenannten Platinbasen in Betracht.

Platinchlorid: $PtCl_4$. — Die Auflösung des Platins in Königswasser hinterlässt nach dem Abdampfen zur Trockne das Chlorid als dunkel-rothbraune, zerfliessliche Masse, welche sich in Wasser mit gelbrother Farbe löst, im Aussehen der Eisenchloridlösung ähnlich. Die Lösung reagirt sauer. Auch Alkohol und Aether lösen das Platinchlorid in der Kälte unverändert auf, beim Erwärmen erfolgt Reduction, indem das Salz einen Theil seines Chlors an die Lösungsmittel abgibt. — Durch vorsichtiges Erhitzen in einer Schaaale unter Umrühren verliert das Platinchlorid die Hälfte seines Chlors und geht in Platinchlorür über. Bei starkem Erhitzen bleibt nur Platin zurück.

Das Platinchlorid besitzt besonders grosse Neigung, mit den Chloriden der Alkalimetalle und des diesen nahe stehenden Thalliums, wie auch mit denen der Erdalkalimetalle, Doppelverbindungen einzugehen, in welchen der Chloratomgehalt des Chlorplatin das Doppelte beträgt von dem der anderen Chloride (vgl. S. 396 u. 397). Es genügt, die betreffenden Salzlösungen zu mischen, um die Vereinigung der Salze zu bewirken. Die Doppelsalze des Natriums und der Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich, die des Kaliums und Ammoniums (Caesiums, Rubidiums und Talliums) sind in Wasser schwer löslich, sie krystallisiren in Octaëdern. — Das Kaliumplatinchlorid: $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$, fällt beim Vermischen der Lösungen von Chlorkalium und Platinchlorid als gelber krystallinischer Niederschlag zu Boden. Zusatz von Alkohol bewirkt, wenn genügende Menge von Platinchlorid vorhanden ist, vollständige Fällung des Chlorkaliums in Form des Doppelsalzes. Durch Erhitzen zerfällt es in Platin, Chlor und Chlorkalium, welches sich durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser ausziehen lässt. — Das Ammonplatinchlorid: $2\text{H}_4\text{NCl} \cdot \text{PtCl}_4$, verhält sich dem Kaliumdoppelsalz ganz ähnlich. Seine Unlöslichkeit in Alkohol wird benutzt, um Ammoniak resp. Chlorammonium in kaliumfreien Lösungen quantitativ zu bestimmen. Nach dem Glühen hinterbleibt reines Platin als grauer Platinschwamm.

Das Natriumplatinchlorid: $2\text{NaCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt mit Wasser und wird von Wasser, wie auch von Alkohol leicht gelöst. Diese Eigenschaft ermöglicht die genaue Trennung der Kalium- und Natriumsalze. Man erzeugt daraus die Chlorverbindungen, versetzt das Gemisch ihrer wässrigen Lösungen mit Platinchlorid im Ueberschuss, dampft zur Trockne ein, und zieht aus dem Rückstande das Natriumplatinchlorid mit Alkohol aus. Bei mangelndem Chlorplatin würde Chlornatrium unverbunden und, da es für sich in Alkohol unlöslich ist, mit dem Kaliumplatinchlorid zurückbleiben. Das Natriumplatinchlorid krystallisirt beim Erkalten der heissen, hinlänglich concentrirten Lösung in schönen rothgelben Prismen. Ihm entspricht ein Wasserstoff-Platinchlorid: $2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches aus einem Gemisch von Platinchlorid und starker Salzsäure in braunrothen, zerfliesslichen Prismen krystallisirt.

Platinchlorür: PtCl_2 . Wird Platinchlorid in einer offenen Schaal unter Umrühren auf etwa 230° erhitzt, bis kein Chlorgeruch mehr bemerkbar ist, so zerfällt es vollständig in Chlor und Platinchlorür. Letzteres ist ein schmutzig-grünes, in Wasser unlösliches Pulver, wird von Salzsäure mit tiefbrauner Farbe gelöst, von Königswasser wieder in Platinchlorid verwandelt. Es geht mit Chlorkalium, Chlorammonium etc., eben so wie das Platinchlorid, krystallisirende Doppelsalze ein, welche im Wasser löslich sind. Sein Verhalten zu Ammoniak soll in dem Capitel „Platinbasen“ besprochen werden.

Platinoxid: PtO_2 und **Platinoxidhydrat:** PtO_4H_4 . — Wird Platinchloridlösung mit kohlen-saurem Natron versetzt, so entsteht nicht kohlen-saures Platinoxid, sondern Platinoxid-Natron, woraus, nachdem das Ganze zur Trockne gebracht ist, verdünnte Essigsäure Platinoxidhydrat als dichtes, rothbraunes Pulver abscheidet. Dasselbe ist in Essigsäure unlöslich, wird aber von den stärkeren Sauerstoffsäuren gelöst, wobei die betreffenden, wenig untersuchten Sauerstoffsalze des Platins entstehen. — Durch Erhitzen verliert das Hydrat Wasser, und hinterlässt Platinoxid als schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver.

Platinoxidul: PtO und **Platinoxidulhydrat:** PtO_2H_2 . — Platinchlorür wird durch Digeriren mit Kalilauge zersetzt; es hinterbleibt Platinoxidulhydrat als dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver; es löst sich in concentrirter Kalilauge zu einer bräunlichen Flüssigkeit; auch Säuren lösen es mit brauner Farbe. Bei vorsichtigem Erhitzen verliert es Wasser, und hinterlässt Platinoxidul als schwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

Schwefel-Platine: PtS_2 und PtS . Sie fallen aus den Lösungen von Platinchlorid und von Platinchlorür durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als schwarze Niederschläge aus. Beide verhalten sich wie Sulfosäuren, sie gehen mit Schwefelkalium lösliche Verbindungen ein. Die Lösungen haben rothe Farbe.

Platincyanür: PtCy_2 . Wird Platinchlorür mit so viel Cyankaliumlösung versetzt, als zur Lösung nöthig ist, und die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt, so krystallisirt Kalium-

Platincyanür: $2\text{KCy.PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, in langen Nadeln oder rhombischen Säulen aus, welche ausgezeichneten Dichroismus zeigen. Das hieraus abgeschiedene Platincyanür ist ein grünlich gelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver. Es bildet mit anderen Cyanmetallen theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung wie das Kaliumplatincyanür.

Platinbasen. — Unter diesem Namen werden die sehr interessanten Ammon-Verbindungen zusammengefasst, welche aus dem Platinchlorür durch Vereinigung mit Ammoniak, sowie durch weitere Veränderungen des primären Products entstehen. In diesen Verbindungen ist ein Theil der Wasserstoffatome des Ammoniums durch das zweiwerthige Platin oder auch durch die zweiwerthigen Radicale: PtCl_2 und PtO des Platinchlorids und Platinoxids, ein anderer Theil zugleich auch durch Ammonium selbst vertreten.

Substitutionen des Wasserstoffs im Ammoniak oder in den Ammon-Verbindungen durch zweiwerthige Radicale können auf zweierlei Weise geschehen. Entweder werden in einem Molecül Ammoniak zwei Atome Wasserstoff durch ein solches Radical ersetzt, oder in zwei Molecülen Ammoniak findet Ersetzung zweier gleichnamiger Wasserstoffatome statt, der Art, dass aus jedem der beiden Molecüle eins weggenommen wird. Die Producte, welche durch die erstere Art der Substitution entstehen, sind wenig stabil, und sehr geneigt, unter günstigen Verhältnissen sich in Verbindungen des normalen Ammoniaks zu verwandeln; zu diesen gehört das S. 376 und 377 besprochene Cyansäurehydrat. Dagegen sind diejenigen Producte, welche durch Austausch zweier Wasserstoffatome aus zwei Molecülen Ammoniak gegen ein zweiwerthiges Element oder zusammengesetztes Radical entstehen, beständig und wenig geneigt, in Verbindungen des primären Ammoniaks sich umzuwandeln. Letztere heissen Diamine, und ihre Verbindungen Diammon-Verbindungen.

Zu der Classe der Diammon-Verbindungen gehören die jener Platinbasen. Die einfachste derselben ist das Platindiammon-

chlorid von der Zusammensetzung: $\left. \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{Cl}_2$, d. i. Diammon-

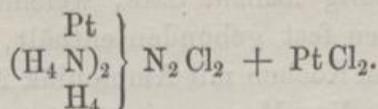
chlorid, welches von den vier Wasserstoffpaaren eins durch ein Atom des zweiwerthigen Platins (Platinür) vertreten enthält.

Von den zahlreichen Platin-substituirten Diammonverbindungen dieser Art können folgende als Typen gelten:

- I. Platin-Diammonchlorid $\left. \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{Cl}_2$
- II. Diammon-Platin-Diammonchlorid $\left. \begin{array}{c} \text{Pt} \\ (\text{H}_4 \text{N})_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{Cl}_2$
- III. Diammon-Platin-Diammonoxydhydrat $\left. \begin{array}{c} \text{Pt} \\ (\text{H}_4 \text{N})_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{O}_2 \text{H}_2$
- IV. Chlorplatin-Diammonchlorid $\left. \begin{array}{c} (\text{PtCl}_2)'' \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{Cl}_2$
- V. Diammon-Chlorplatin-
Diammonchlorid } $\left. \begin{array}{c} (\text{PtCl}_2)'' \\ (\text{H}_4 \text{N})_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{Cl}_2$
- VI. Salpetersaures Oxyplatin-
Diammonoxyd } $\left. \begin{array}{c} (\text{PtO})'' \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{O}_2 (\text{NO}_2)_2$
- VII. Salpetersaures Diammon-Oxy-
platin-Diammonoxyd } $\left. \begin{array}{c} (\text{PtO})'' \\ (\text{H}_4 \text{N})_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{O}_2 (\text{NO}_2)_2$

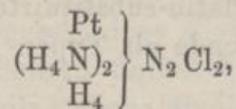
Diese Salze sind zum Theil in Wasser löslich und krystallisiren; das sub III verzeichnete Diammon-Platin-Diammonoxydhydrat ist eine in Wasser leicht lösliche, nicht flüchtige Base von stark alkalischer Reaction, gleich der Natronlauge, und wie diese befähigt, sich direct mit Säuren zu meist löslichen Salzen zu vereinigen.

Wird Platinchlorür in verdünnter Salzsäure gelöst, und diese Lösung nach und nach mit Ammoniak versetzt, so sondert sich ein grünes krystallinisches Salz ab, welches eine Doppelverbindung ist von Diammon-Platin-Diammonchlorid mit Platinchlorür:

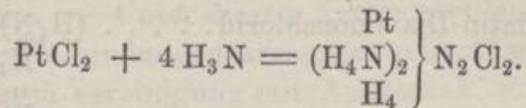


Es lässt sich auch unmittelbar aus beiden Bestandtheilen zusammensetzen. Wird dieses Doppelsalz oder wird Platinchlorür,

in salzsaurer Lösung, mit einem Ueberschuss von Ammoniak erhitzt, so resultirt Diammon-Platin-Diammonchlorid:

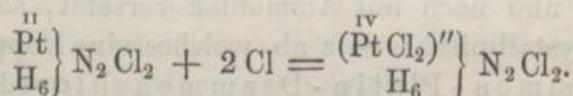


welches nach dem Eindampfen in schönen Nadeln krystallisirt. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Durch Austausch der zwei Chloratome gegen zwei Atome Hydroxyl entsteht die sub III registrirte, starke, krystallisirende Base, aus welcher Kalilauge kein Ammoniak austreibt, und welche mit Säuren zahlreiche Salze liefert. Durch Erhitzen verliert diese Base 2 Molecüle Ammoniak, und geht in Platindiammonoxydhydrat: $\left. \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$, über, eine in Wasser unlösliche, nicht mit basischen Eigenschaften begabte Substanz, welche mit Säuren unlösliche, detonirende Verbindungen liefert. Eben so gewinnt man aus dem Diammon-Platin-Diammonchlorid, durch Erhitzen auf höchstens 270° unter stetem Umrühren das Platin-Diammonchlorid (I), ein in Wasser wenig lösliches Salz; welches durch Kochen mit Ammoniak leicht wieder die Elemente von 2 Molecülen Ammoniak assimilirt, und in die Verbindung III zurückverwandelt wird.

Leitet man Chlorgas in Wasser, welches jenes Platin-Diammonchlorid suspendirt enthält, so werden 2 Atome davon aufgenommen, indem sie sich mit dem zweiwerthigen Platinatom verbinden und das zweiwerthige Radical PtCl_2 des Platinchlorids erzeugen:



Dieses in Wasser wenig lösliche Salz, welches die beiden Chloratompaaire verschieden fest gebunden enthält, nimmt eben so wie die Verbindung I beim Kochen mit Ammoniak 2 Molecüle davon auf, und erzeugt das Salz V. Man gewinnt letzteres gleichfalls durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Salzes III.

Das Salz VI entsteht aus Salz IV durch anhaltendes Kochen

mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd, und aus diesem geht durch Erhitzen mit Ammoniak das Salz VII hervor, welches aus heissem Wasser gut krystallisirt.

Ähnlich constituirte Diammonsalze mit zweiwerthigen organischen Radicalen sollen in dem Lehrbuch der organischen Chemie beschrieben werden.

P a l l a d i u m.

(Chemisches Zeichen: Pd. — Atomgewicht: 106.)

Die Platinerze enthalten immer nur wenig, höchstens ein paar Procente, Palladium. Dasselbe wird hauptsächlich aus einem in Brasilien gefundenen Golderze gewonnen, in der Weise, dass man dasselbe mit Silber zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse granulirt, und diese mit Salpetersäure behandelt. Letztere löst Silber und Palladium auf, und lässt das Gold ungelöst zurück. Das Silber wird mit Chlornatrium ausgefällt, und dann aus der filtrirten Lösung das Palladium mittelst Cyanquecksilber als Cyanpalladium niedergeschlagen. Das hieraus durch Glühen reducirte Metall lässt sich, leichter als Platin, im Knallgasgebläse schmelzen. Es ist von den sechs Platinmetallen das am leichtesten schmelzende, indessen gelingt es schwer, es in einem starken Essenfeuer zum Schmelzen zu bringen. — Es sieht dem Platin sehr ähnlich, ist aber bedeutend leichter, fast nur halb so schwer, als Platin — sein specif. Gewicht ist 11·8 —, und unterscheidet sich auch noch dadurch vom Platin, dass es von Salpetersäure gelöst wird. Auch von heisser concentrirter Schwefelsäure wird das Palladium angegriffen. Es ist dehnbar, lässt sich zu dünnen Blättchen und feinem Draht verarbeiten, und weissglühend schweissen. — Beim Erhitzen an der Luft läuft es an, durch stärkeres Glühen gewinnt es wieder den ursprünglichen Metallglanz.

Palladiumwasserstoff: Pd₂H. — Die bemerkenswertheste Eigenschaft des Palladiums, welche es mit keinem Metalle in gleichem Maasse theilt, ist die, Wasserstoff in so grossen Mengen in sich aufzunehmen und so fest zu halten, dass man die Verbindung als Legirung anzusehen hat, was die metallische Natur des

Wasserstoffs documentirt. Diese Legirung hat die Zusammensetzung: Pd_2H , und enthält auf 1 Vol. Palladium etwa das 600fache Volum Wasserstoffgas. Sie entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Palladium in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht wird. Die zu ihrer Bildung günstigste Temperatur ist 100° . Ueber 130° fängt sie unter gewöhnlichem Luftdruck an, sich zu zersetzen, Wasserstoff auszugeben, welcher vollständig erst durch längeres Glühen ausgetrieben werden kann. Ausser dem chemisch gebundenen Wasserstoff vermag das Palladium mehr davon mechanisch aufzunehmen. Palladium, zumal in Form von Schwamm, welches bei Elektrolyse des Wassers den negativen Pol bildet, löst nahezu das 1000fache seines Volums Wasserstoff auf, giebt aber den Wasserstoff, welchen es mehr enthält, als die chemische Verbindung, Palladiumwasserstoff, leicht, und durch Erhitzen auf 100° vollständig, aus. Bringt man solchen, Wasserstoff gelöst enthaltenden Palladiumwasserstoff an die Luft, so erfolgt rasche Oxydation unter Wasserbildung und starker Wärmeentwicklung. In eine Lösung von rothem Blutlaugensalz eingebracht, bewirkt er rasch Reduction desselben zu gelbem Blutlaugensalz; er ist überhaupt ein sehr kräftiges Reductionsmittel. Der mit freiem Wasserstoff geladene Palladiumwasserstoff hält denselben lange zurück, wenn man ihn aus der Wasserstoffatmosphäre rasch in ausgekochtes, wieder erkaltetes Wasser oder Alkohol einführt.

Die Eigenschaft des Palladiums, den Wasserstoff chemisch zu binden, und die Eigenschaft des Palladiumwasserstoffs, Wasserstoff mechanisch zu lösen, erklären die Beobachtung, dass der Wasserstoff, wenn er durch eine über 130° erhitze Palladiumröhre hindurch geleitet wird, durch die Wände der Röhre in die Luft diffundirt, wie durch ein poröses, thönernes Pfeifenrohr. In Rothglühhitze ist das Metall für den Wasserstoff noch viel mehr durchdringlich.

Das Palladium fungirt in seinen chemischen Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel und den Haloiden als zwei- und vierwerthiges Element. Wir kennen ein Palladiumoxydul: PdO , und das correspondirende Palladiumchlorür: PdCl_2 , ein Palladiumoxyd: PdO_2 und Palladiumchlorid: PdCl_4 .

Durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure entsteht salpetersaures Palladiumoxydul: $(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Pd}$, eine braune Flüssigkeit, woraus das Salz, beim Eintrocknen in gelinder Wärme

zur Syrupconsistenz, in braungelben, zerfliesslichen Prismen krystallisirt. Die Lösung dient als Reagens für Jod, und zur Trennung der Jodwasserstoffsäure von der Chlor- und Bromwasserstoffsäure, da Jodpalladium ganz unlöslich ist, Chlor- und Brompalladium aber von Wasser gelöst werden. Nach vorsichtigem Erhitzen des trocknen Salzes bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure hinterbleibt Palladiumoxydul: PdO , als schwarzes, in Säuren wenig lösliches Pulver.

Wird Palladium in Königswasser gelöst, so resultirt eine schwarzbraune Lösung von Palladiumchlorid: PdCl_4 . Durch Vermischen derselben mit den Chloriden der Alkalimetalle entstehen ähnliche, krystallisirende Doppelsalze, wie das Platinchlorid erzeugt. — Das Kalium-Palladiumchlorid: 2KCl.PdCl_4 , krystallisirt in braunrothen Octaëdern. Dieses Doppelsalz, unter Umrühren mit kleinen Antheilen Kalilauge versetzt, giebt kalihaltiges Palladiumoxydhydrat als gelbbraunes Pulver. Dasselbe hinterlässt nach Auswaschen mit heissem Wasser Palladiumoxyd: PdO_2 , als schwarzes, in Sauerstoffsäuren wenig lösliches Pulver.

Die Lösung des Palladiums in Königswasser, Palladiumchlorid enthaltend, verliert nach Eindampfen Chlor, und es entsteht Palladiumchlorür, welches beim langsamen Verdampfen in luftbeständigen, braunrothen Prismen krystallisirt von der Zusammensetzung: $\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Auch dieses Chlorür erzeugt mit den Chloriden der Alkalimetalle krystallisirende Doppelsalze. Palladiumchlorür, in Wasser gelöst, ist ein sehr empfindliches Reagens auf Kohlenoxyd. Die kleinsten Mengen dieses Gases damit in Berührung gebracht, bewirken Reduction und Ausscheidung von schwarzem Palladium.

Palladiumjodür: PdJ_2 , ist in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich, fällt als schwarzer Niederschlag aus, wenn eine lösliche Jodverbindung mit salpetersaurem Palladiumoxydul versetzt wird. — Die entsprechende Brom- und Chlorverbindung ist in Wasser löslich.

Das Palladiumchlorür erzeugt mit Ammoniak den Platinbasen (s. S. 656 ff.) ähnliche Verbindungen.

I r i d i u m.

(Chemisches Zeichen: Ir. — Atomgewicht: 192.7.)

Das Iridium ist dem Platin äusserlich sehr ähnlich und zeigt sich nur in wenigen wesentlichen Eigenschaften von diesem verschieden. Es hat nahezu gleiches specifisches Gewicht = 21,4, ist aber spröder und härter als Platin, im Knallgasgebläse auch viel schwerer schmelzbar, als dieses, und als compacte Masse in Königswasser unlöslich. Nur in sehr fein vertheiltem Zustande, als Iridiummohr, wird es von Königswasser gelöst. Durch starkes Erhitzen mit Kalihydrat und Salpeter wird es oxydirt.

Es ist, mit Osmium verbunden, in den sogenannten Platinrückständen enthalten, welche nach Ausziehen der Platinerze mit Königswasser zurückbleiben. Seine Trennung vom Osmium geschieht dadurch, dass man die sehr harten Körner von Osmium-Iridium mit Kochsalz mengt, und über das in einer Glasröhre zum Glühen gebrachte Gemenge feuchtes Chlorgas leitet. Das erzeugte Osmiumchlorid wird durch die Feuchtigkeit des Chlors in Osmiumsäure verwandelt, welche flüchtig ist und sich in der Vorlage verdichtet. Andererseits entsteht Natrium-Iridiumchlorid. Die wässrige Lösung dieses Doppelsalzes wird mit kohlensaurem Natron versetzt und zur Trockne gedampft. Das trockne Gemisch liefert beim Glühen Iridiumsesquioxyd, welches, von Chlornatrium und dem kohlen-sauren Natron durch Auslaugen befreit, durch gelindes Erhitzen im Wasserstoff leicht zu Iridium reducirt wird.

Ausser den, den Platinverbindungen entsprechenden und diesen ähnlichen Verbindungen des Iridiums mit Sauerstoff und Chlor, nämlich Iridiumoxyd: IrO_2 , und Iridiumoxydul: IrO , Iridiumchlorid: IrCl_4 , und Iridiumchlorür: IrCl_2 , existirt noch ein Iridiumsesquioxyd: Ir_2O_3 , und Iridiumsesquichlorid: Ir_2Cl_6 (IrCl_3 ?). Jenes bildet sich durch Schmelzen von Natrium-Iridiumchlorid mit kohlen-saurem Natron; es hinterbleibt nach dem Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser als schwarz-braunes Pulver (s. o.). — Das Iridiumsesquichlorid wird durch Glühen von Iridium im Chlorstrom als gelbbraune, amorphe, in Wasser und Säuren unlösliche Masse erhalten.

Das Iridiumchlorid: IrCl_4 , wird durch Auflösen des Sesquioxids in Königswasser erhalten, ist dunkler gefärbt, als Platinchlorid, erscheint fast braunroth und erzeugt mit den Chloriden der Alkalimetalle den Chlorplatindoppelsalzen ganz ähnliche Verbindungen, aber von dunklerer Färbung. — Das Kalium-Iridiumchlorid: $2\text{KCl} \cdot \text{IrCl}_4$, in kaltem Wasser unlöslich, und auch in heissem nur wenig löslich, bildet dunkelrothe, fast schwarze Octaëder. Ebenso das Ammoniumdoppelsalz.

Rhodium.

(Chemisches Zeichen: Rh. — Atomgewicht: 104.)

Dieses seltene Metall, welches einen sehr untergeordneten Gemengtheil der Platinerze ausmacht, und deshalb auch noch wenig studirt ist, steht in seinen Eigenschaften dem Iridium am nächsten. Es ist grauweiss, dehn- und hämmerbar wie Silber, etwas leichter schmelzbar, als Iridium, schwerer schmelzbar, als Platin, in Königswasser unlöslich; nur wenn es mit Platin legirt ist, löst es sich in Königswasser mit diesem zugleich. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich oberflächlich.

Seine Sauerstoff- und Chlorverbindungen correspondiren denen des Iridiums. Die beständigsten sind: das Rhodiumsesquioxid: Rh_2O_3 , und Rhodiumsesquichlorid: Rh_2Cl_6 (oder RhCl_3).

Osmium.

(Chemisches Zeichen: Os. — Atomgewicht: 198.5.)

Die Trennung dieses Metalls von Iridium und seine Umwandlung in Osmiumsäure ist S. 662 besprochen. Wird die durch Einleiten der Osmiumsäure in Kalilauge erhaltene Flüssigkeit mit viel Salmiak eingedampft und der trockne Rückstand geglüht, so hinterbleibt beim nachherigen Auslaugen der Masse mit Wasser das Osmiummetall als schwarzes Pulver. — Es bleibt in den zu

erzielenden höchsten Temperaturen ungeschmolzen; im Knallgasgebläse sickert es nur zusammen. Osmium besitzt das specifische Gewicht 22.4, ist der schwerste aller Körper. Als krystallinisches, sehr hartes Pulver erhält man es durch Zusammenschmelzen mit Zinn und Ausziehen des Zinns mit Salzsäure. — Königswasser und auch Salpetersäure lösen das Osmium zu Osmiumsäure. — Im fein vertheilten Zustande an der Luft geglüht, wird es oxydirt und verbrennt gleichfalls zu Osmiumsäure.

Die Verbindungen des Osmiums mit Sauerstoff und Chlor correspondiren zumeist denen des Platins, nämlich das Osmiumoxydul: OsO und Osmiumoxyd: OsO_2 , das Osmiumchlorür: OsCl_2 und Osmiumchlorid: OsCl_4 s. unten. — Weitaus die wichtigste und interessanteste Osmiumverbindung ist die

Osmiumsäure (Osmiumsuperoxyd): OsO_4 , in welcher das Osmium als achtwerthiges Element wirkt. Sie entsteht durch Erhitzen von Osmium im Sauerstoff in einer Glasröhre, und setzt sich vor der erhitzten Stelle in farblosen Krystallen ab. Sie bildet sich ferner durch Erhitzen des Metalls oder des Osmiumiridiums im feuchten Chlorstrome. Das primär entstehende, für sich unbekanntes Osmiumchlorid wird sofort durch die vorhandene Feuchtigkeit zu Osmiumsäure zersetzt. — Sie sublimirt in farblosen, glänzenden Nadeln, schmilzt schon unter 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, siedet bei wenig höherer Temperatur. Sie besitzt einen intensiven, dem Chlor ähnlichen Geruch, und greift die Respirationswerkzeuge, wie die Augen, heftig an, weshalb man beim Arbeiten mit dieser Substanz Vorsicht beobachten muss. Sie wird von Wasser gelöst, aber ein Osmiumsäurehydrat hat noch nicht dargestellt werden können. Die meisten reducirend wirkenden Agentien scheiden aus dieser Lösung schwarzes Osmium ab. Löst man das Superoxyd in Kalilauge und setzt Weingeist oder eine andere reducirend wirkende Substanz hinzu, so scheidet sich das Kalisalz einer osmigen Säure, $\text{K}_2\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, in rothen Octaëdern ab. Die osmige Säure selbst, OsO_3 , hat noch nicht isolirt werden können.

Ruthenium.

(Chemisches Zeichen: Ru. — Atomgewicht: 104.)

Es ist ein dem Iridium ähnliches, noch schwerer als dieses schmelzbares Metall von 12·3 specif. Gewicht, kaum löslich in Königswasser, unlöslich in den anderen Säuren. Durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter wird es oxydirt und in ruthenig-saures Kali verwandelt. Wird die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und durch dieselbe ein Strom von Chlorgas geleitet, so erfolgt so starke Erhitzung, dass sich das dabei erzeugte sauerstoffreichere Oxydationsproduct, die Ruthensäure: RuO_4 , verflüchtigt. Sie verdichtet sich in der Vorlage als gelbe, krystallinische Masse. In dieser Beziehung verhält sich das Ruthenium dem Osmium gleich. Diese beiden Metalle sind die einzigen Elemente, welche, so weit unsere heutigen Erfahrungen reichen, anderen Elementen acht Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaft darbieten.
