

neuen Menge Wasser, und gießt dies, wenn es klar geworden ist, ebenfalls ab. Die abgossenen Flüssigkeiten enthalten Kalisalze von Salpetersäure, von Chromsäure, von Kieselsäure, vom zweiten Oxyde des Iridiums und von einer geringen Menge des höchsten Osmiumoxydes. Durch eine Destillation in einer Retorte mit Chlorwasserstoffsäure erhält man alles Osmium daraus vollständig. Wie aus der Auflösung die übrigen Stoffe quantitativ bestimmt werden, kann erst in der Folge, wenn von ihnen die Rede sein wird, angegeben werden.

Was in der tubulirten Retorte ungelöst zurückgeblieben ist, vermischt man mit Chlorwasserstoffsäure, so dafs noch alles Auflösliche von der Säure ausgezogen wird. Diese destillirt man darauf im Wasserbade, und fährt damit so lange fort, als eine durch den Tubulus der Retorte herausgenommene Probe noch den geringsten Osmiumgeruch hat. Das Destillat ist eine Auflösung vom höchsten Oxyde des Osmiums in Wasser, das etwas Chlor enthält. Der Rückstand in der Retorte, mit einer geringen Menge Wasser behandelt, giebt eine mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, deren grüne Farbe vom Chromchlorür herrührt. Wenn man nun ferner das Ungelöste mit Spiritus wäscht, so kann man alles Chromchlorür ausziehen, und man behält auf dem Filtrum das Doppelsalz von Chlorkalium und Chloriridium. Die grüne Flüssigkeit, so wie die spirituöse, trüben sich beide, wenn sie nach Verdünnung mit Wasser erhitzt werden; es fällt ein weisses Pulver nieder, das wie Titansäure aussieht, aber zugleich auch Kieselsäure und Zirconerde enthält.

### XXX. Platin.

Bestimmung des Platins. — Aus seinen Auflösungen kann das Platin regulinisch durch sehr viele reducirende Substanzen niedergeschlagen werden. Am besten geschieht dies durch Quecksilber, oder durch salpetersaure

Quecksilberoxydauflösung; das gefällte Platin ist quecksilberhaltig; es wird ausgewaschen und getrocknet, darauf stark geglüht und gewogen. Die beste Methode, das Platin aus seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, ist folgende: Man concentrirt die saure Auflösung des Platins, versetzt sie darauf mit einer recht concentrirten Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt so viel Alkohol hinzu, dafs das gebildete Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak sich vollkommener niederschlägt. Dieses süfst man mit Spiritus aus, zu welchem man etwas von einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt hat. Aus dem Gewichte des Niederschlags kann nicht leicht die Quantität des Platins bestimmt werden, da es mit überschüssigem Chlorwasserstoff-Ammoniak gemengt sein kann. Man glüht es daher, wodurch metallisches Platin in einem porösen Zustande zurückbleibt, dessen Gewicht bestimmt wird.

Beim Glühen des Doppelsalzes muß man indessen bei quantitativen Analysen sehr vorsichtig sein, weil mit den entweichenden Dämpfen leicht etwas fein zertheiltes Platin mechanisch mit fortgerissen werden kann. Am besten ist es, das Glühen in einer kleinen gewogenen Retorte vorzunehmen, deren Hals ausgezogen wird, wenn man das Doppelsalz hineingeschüttet und durch eine zweite Wägung die genommene Menge der Verbindung bestimmt hat. Man muß indessen hierbei den Hals nicht zu einer zu feinen Röhre ausziehen, weil das sublimirende Chlorwasserstoff-Ammoniak diese verstopfen könnte, und so eine Explosion verursachen würde. Beim Erhitzen der Retorte darf im Anfange nur eine schwache Hitze gegeben werden, die man nur allmählig bis zum Glühen verstärkt. Mit der kleinen Spirituslampe muß man während des Glühens der Retorte das sublimirte Chlorwasserstoff-Ammoniak, so viel wie möglich, aus dem Halse der Retorte fortzutreiben suchen. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals ab, bespült ihn mit Wasser, trocknet ihn und wägt ihn mit der Retorte.

Die Reduction des Salzes kann besser noch vermittelt Wasserstoffgas in einem Apparate geschehen, wie er zur Reduction des Rhodiumchlorids (S. 169.) angewandt wird. Es entweicht dann Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, und es bleibt das metallische Platin besser vollständig zurück, als beim Glühen in einer Retorte, oder in einem Platintiegel.

Vollständiger noch, als durch Chlorwasserstoff-Ammoniak, kann das Platin durch Chlorkalium gefällt werden. Zu der concentrirten Platinauflösung in Königswasser setzt man so viel starken Alkohol, daß der Alkoholgehalt der Flüssigkeit ungefähr 60 Procent vom Volum beträgt. Man fügt darauf eine concentrirte wäßrige Auflösung von Chlorkalium hinzu. Der Niederschlag wird mit Spiritus ausgesüßt, der ungefähr 60 Procent dem Volumen nach Alkoholgehalt enthält, und zu welchem man etwas von einer concentrirten wäßrigen Auflösung von Chlorkalium hinzugefügt hat. Es läßt sich dieser Niederschlag leichter ohne Verlust glühen; er wird dadurch in eine Mischung von regulinischem Platin und Chlorkalium verwandelt. Das Geglühte behandelt man mit Wasser und zieht das Chlorkalium aus, während das Platin zurückbleibt; dies wird geglüht und gewogen.

Die Reduction kann auch in diesem Falle besser durch Wasserstoffgas in einem ähnlichen Apparate, wie der ist, welcher zur Reduction des Kaliumrhodiumchlorids gebraucht wird (S. 169.), geschehen.

Trennung des Platins von mehreren andern Metallen. — Durch gehörige Behandlung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak oder mit Chlorkalium kann das Platinoxid, oder vielmehr Platinchlorid, von sehr vielen aufgelösten Metallen getrennt werden, namentlich von allen denen, deren Chlorverbindungen im Spiritus löslich sind, wie z. B. vom Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Quecksilber u. s. w. Wenn nun auch etwas von einer andern Metallverbindung gemeinschaftlich mit der Platinverbindung gefällt wird, so kann es von dem geglühten redu-

cirten Platin sehr leicht durch Digeriren mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; keine dieser Säuren greift einzeln das Platin an. Sollte daher auch z. B. etwas Chlorblei mit der Platinverbindung niedergefallen sein, so kann man dasselbe schon theils durch bloßes Wasser, oder wenn ein Theil desselben sich in Bleioxyd verwandelt hat, durch Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vom reducirten Platin trennen.

Wenn man, um das Platin von diesen Metallen zu trennen, dasselbe durch Chlorkalium gefällt hat, so stift man dasselbe auf die oben angeführte Methode so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt wird.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Platin aus seinen sauren Auflösungen als Schwefelplatin gefällt, das indessen an der Luft sich sehr leicht oxydirt. Man könnte es aber dadurch doch von den Metalloxyden scheiden, die sich nicht durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung niederschlagen lassen.

Macht man eine Platinauflösung durch Natron neutral oder alkalisch, und setzt einen Ueberschuß von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, so löst sich das gebildete Schwefelplatin im Ueberschuß des Fällungsmittels auf. Hierdurch könnte es von den Metallen getrennt werden, deren Schwefelverbindungen im Ueberschuß des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks unauflöslich sind. Doch ist es in jedem Falle besser, das Platin als Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak zu fällen, und es so von andern Oxyden in Auflösungen zu trennen.

Wenn übrigens Platin, verbunden mit andern Metallen, von denen schon gehandelt worden ist, im regulinischen Zustande vorkommt, so wäre wohl die einfachste Trennungsart die, daß man die Verbindung mit Salpetersäure behandelt, wodurch alle Metalle oxydirt und aufgelöst werden, während das Platin ungelöst zurückbleibt.

Hierbei ist indessen zu bemerken, daß das Platin sehr oft, wenn es mit andern Metallen verbunden ist, sich mit diesen gemeinschaftlich in Salpetersäure auflöst. Platin und Silber können z. B. durch Salpetersäure nicht getrennt werden, weil Platin sich in Verbindung mit Silber in derselben auflöst. — Indessen kann concentrirte Schwefelsäure die Trennung des Silbers vom Platin bewirken. Kocht man dieselbe mit den Metallen, so löst diese nur Silber als schwefelsaures Silberoxyd auf; das Platin bleibt ungelöst.

*f. 2. 185.*

Trennung des Platins vom Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen. Analyse der in der Natur vorkommenden Platinerze. — Die Trennung des Platins von diesen Metallen, mit denen es im rohen Platinerze verbunden vorkommt, ist mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden, die erst durch Berzelius gehoben worden sind. Die Methode, die derselbe (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. S. 553.) vorschreibt, um das Platinerz zu analysiren, ist folgende:

Zuvörderst sondert man die Körner des rohen Platinerzes mechanisch von einander, welche sich durch ihr Ansehen von den übrigen unterscheiden; dann versucht man, ob der Magnet einige von ihnen ausziehe. Der Platinsand enthält, aufser den durch Osann (Poggendorff's Annal., Bd. X. S. 315.) darin entdeckten Flitterchen von gediegenem Eisen, oft metallische Verbindungen von Eisen und Platin, welche nicht nur vom Magnete angezogen werden, sondern sogar selbst Polarität besitzen. Diese haben eine andere Zusammensetzung als die unmagnetischen Körner. Man zieht sie mit dem Magnete aus, und bestimmt ihre relative Menge.

Darauf behandelt man die Probe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Der Zweck hierbei ist, sie von dem Ueberzug von Eisenoxyd, mit dem sie oft bekleidet sind, zu befreien und das metallische Eisen aufzulösen. Dann wird die Menge des Eisens, welche auf diese Weise in der Probe gefunden ist, bestimmt.

Die Probe darf nicht geglüht werden, ohne dass man sie nicht zuvor gewogen hat, denn sie bekleidet sich gewöhnlich dabei mit einer Haut von Eisenoxyd und nimmt an Gewicht zu. Es ist hinreichend, sie auf einer heißen Sandkapelle zu trocknen.

Der Plan zu der eigentlichen Analyse würde sich nach der Menge und Natur der Bestandtheile des Platinerzes richten müssen; allein er bleibt für alle bis jetzt bekannte Platinerze, sowohl für die aus Asien, als für die aus Amerika, derselbe, da sie alle dieselben Bestandtheile, nur in etwas veränderten Verhältnissen, enthalten. Diese Bestandtheile, nach ihrer relativen Menge geordnet, sind: Platin, Eisen, Iridium, Kupfer, Rhodium, Palladium und Osmium. Iridium und Osmium finden sich in den Platinerzen in zwei verschiedenen Zuständen, entweder als wirklich legirt mit den übrigen Metallen, oder nur eingeschmolzen in deren Masse als kleine Partikeln von Osmium-Iridium. Im ersten Falle lösen sie sich mit dem Platin auf; im letzteren bleiben sie ungelöst zurück, als glänzende weiße Flitterchen, die so zart und leicht sind, dass sie auf der Haut ausgestrichen werden können. Wenn größere Körner von Osmium-Iridium zurückbleiben, so ist dies ein Beweis, dass man sie nicht gehörig ausgelesen hat. Es kann bisweilen von Wichtigkeit sein, ihre relative Menge zu bestimmen; dies geschieht am besten dadurch, dass man das Uebrige auflöst.

Man darf von der Probe keine zu große Quantität nehmen; 5 Gramm. sind schon zu viel, 2 Gramm. scheinen Berzelius am bequemsten. Indess muss man zuweilen, wenn es sich darum handelt, die Menge eines nur in sehr geringer Quantität darin befindlichen Bestandtheils mit aller Genauigkeit zu bestimmen, eine größere Quantität auflösen, und dann alle übrigen Bestandtheile, aufser dem zu bestimmenden, vernachlässigen.

Berzelius bewerkstelligt die Lösung des gewogenen Metalls mittelst Königswasser in einer mit einer

abgekühlten Vorlage versehenen Glasretorte. Die Säure, welche während des Auflörens überdestillirt, ist gelb; dies rührt nicht bloß vom Chlor her, sondern auch von den Bestandtheilen der Lösung, die während des Aufbrausens in einer feinen Wolke in die Höhe getrieben werden, und wegen des entweichenden Stickstoffoxydgases nicht wieder in die Retorte zurückfallen können. Sogar auch Flitterchen von Osmium-Iridium findet man auf diese Weise übergeführt. Die Säure wird abdestillirt, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups hat und beim Erkalten geseht. Die Salzmasse wird in möglichst wenigem Wasser gelöst, und die Lösung mit der gehörigen Vorsicht abgegossen. Der ungelöste Rückstand wird mit der übergegangenen Säure übergossen, und mit derselben abermals destillirt. Hierbei löst sich gewöhnlich, was beim ersten Male ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wird ebenfalls bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Wenn das Destillat nicht farblos ist, muß es nochmals umdestillirt werden. Es enthält gewöhnlich Osmiumbioxyd, wovon dann bei dem Umdestilliren etwas verloren geht; allein die Quantität desselben ist im Allgemeinen sehr gering.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt, und gesättigt entweder mit Ammoniak, oder wenn man dies zu kostbar finden sollte, mit Kalkhydrat; doch muß die Säure etwas in Ueberschuß bleiben. Durch die Sättigung wird beabsichtigt, daß das Schwefelwasserstoffgas, mit welchem man hernach die Flüssigkeit fällt, nicht durch den Einfluß der Säuren zersetzt werde. Diese Fällung muß in einer Flasche vorgenommen werden, welche zugestopft werden kann und von der Flüssigkeit fast gefüllt wird. Sobald die Flüssigkeit freies Schwefelwasserstoffgas enthält, wird die Flasche zugestopft und zum Klären hingestellt. Dazu sind bisweilen ein oder zwei Tage erforderlich. Das Klare wird mit einem Stechheber abgenommen, und das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Nach der Theorie sollten in dem so erhaltenen Schwefelosmium 60,6 Proc. Metall enthalten sein; allein man erhält es nicht frei von überschüssigem Schwefel und von Feuchtigkeit, auch oxydirt es sich etwas beim Trocknen. Nach einigen Versuchen mit gewogenen Quantitäten, hat Berzelius gefunden, dafs dies Schwefelosmium, so wie man es bei dem angeführten Versuche bekommt, 50 bis 52 Procent Osmium enthält (S. 174.). Gewöhnlich sind die Quantitäten des Osmiums so gering, dafs es von keinem Belange für die Analyse ist, ob man in der Berechnung des Osmiumgehalts dieses Präparats einen Fehler von einigen Procenten begeht.

Was nun die Metalllösung betrifft, so geschieht es bisweilen, dafs nach der Auflösung der Salzmasse die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Dies rührt von einer Zersetzung des Palladiumchlorids her. Die Lösung mufs dann so lange in Digestion gestellt werden, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Trübung entstehen, so rührt diese vom Palladiumoxyd her, das man dann auflösen mufs. Die Lösung filtrirt man durch ein gewogenes Filtrum, worauf die ungelösten Theile zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Osmium-Iridium, aus den erwähnten Flitterchen derselben Metallverbindung, aus Sandkörnern u. dgl., welche man vor der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erhält man überdißs ein schwarzes, wie Kohle aussehendes Pulver, welches beim Waschen durch das Filtrirpapier gehen will. Dies ist Iridiumoxyd. Man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält. Bei der Concentration der Salzlösung oxydirt sich nämlich das Iridium durch die Salpetersäure, und es geht Chlor fort. Daraus entsteht der Nachtheil, dem jetzt schwer abzuhelpen ist, dafs man das Iridium von dem Osmium-Iridium nicht abscheiden kann, weil beide in allen Flüssigkeiten unlöslich sind. Man mufs

folglich vom Anfange an danach trachten, diesem Uebelstande zuvorzukommen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht vermischt, wodurch sie ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procenten ihres Volumens kömmt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange, als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kalium-Chloridsalzen von Platin und Iridium, verunreinigt mit dem von Rhodium, und ein wenig von dem von Palladium, welche ungefähr auf gleiche Weise gefällt werden, wie überhaupt alle Krystalle etwas von der Mutterlauge mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nüancen vom Roth, vom Dunkelgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filtrum gebracht und mit 60 procentigem Weingeist, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen. Man wäscht ihn damit so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die analytischen Operationen zerfallen nun in die Behandlung *A.* des gewaschenen Niederschlags, und *B.* der weingeistigen Flüssigkeit.

*A.* Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und höchst genau mit einem gleichen Gewichte kohlensäuren Natrons gemengt. Das Filtrum, mit dem, was nicht davon abgesondert werden kann, wird verbrannt, und die Asche, nachdem sie mit etwas kohlensaurem Natron vermischt worden, dem Uebrigen hinzugelegt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gelegt und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch im Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, dafs, was sehr leicht geschieht, die Tiegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's Chlo-

rür mit dem Chloridsalze giebt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Ueberschufs bekommt.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkali's zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzusondern. Wenn man statt dessen, wie sehr häufig, die Fällung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak bewirkt, so wird bei Erhitzung des Niederschlags in einem Tiegel, sowohl das Rhodium, als auch das Iridium, neben dem Platin, reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um aus den Iridium- und Rhodiumoxyden das darin enthaltene Alkali auszuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Man kann das Filtrum verbrennen und die Asche desselben abrechnen; allein es ist dabei zu bemerken, dafs man dasselbe besonders verbrennen mufs, damit die Oxyde nicht von den aus dem Papier entwickelten brennbaren Gasen reducirt werden. Darauf wägt man die Masse.

Nachdem dieses geschehen ist, schmilzt man sie in einem Platintiegel auf die Weise, wie es beim Rhodium (S. 166.) angegeben ist, mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali zusammen. Dies wird einige Male wiederholt, oder so oft, als sich der Fluß noch färbt.

Die Menge des Rhodiums läfst sich auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Platin waschen, glühen und wägen, wo sich dann das aufgelöste Rhodiumoxyd, welches 71 Procent Metall enthält, aus dem Verluste ergibt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlen-

saurem Natron im Ueberschufs, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auflösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zurück, welches man nun auf ein Filtrum bringt, wäscht, mit dem Filtrum verbrennt, und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Am besten ist es, beide Methoden anzuwenden. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Dies zieht man mit Königswasser aus, und fällt es aus der Lösung, nachdem dieselbe neutralisirt worden ist, mit Quecksilbercyanid. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, behandelt man die Metallmasse zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Lösung sieht von aufgeschlammtem Iridiumoxyd sehr dunkel aus; nachdem sie sich aber geklärt hat, besitzt sie eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgossen. Jetzt gießt man concentrirtes, mit Chlornatrium versetztes Königswasser auf den Rückstand, und dünstet die Flüssigkeit zur Trockne ab. Das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Bildung vom Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde eine merkbare Menge von Platin im Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse bleibt das Iridiumoxyd zurück. Wenn man sie mit reinem Wasser wäscht, geht sie fast immer mit durch's Filtrum; man muß sie daher zur Absonderung der Platinlösung mit einer schwachen Chlornatriumlösung waschen, und um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Chlorwasserstoff-Ammoniaklösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filtrum verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Die iridiumhaltige Lösung von Natronsalz wird mit kohlensaurem Natron

vermischt, eingetrocknet und geglüht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin und Iridiumoxyd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit, und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoxyd zurückbleibt. Aus der Lösung fällt Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoxyd, welches jedoch nicht ganz von Platin frei ist. Das Iridiumoxyd wird reducirt, und das Metall zu dem früheren addirt. Um nun das Gewicht des Platins zu erhalten, hat man von dem gemeinschaftlichen Gewicht des Platins, Rhodiumoxyds und Iridiumoxyds das Gewicht des Rhodiumoxyds abzuziehen. Dann muß man zu dem erhaltenen Iridiummetall 12 Procent seines Gewichts addiren, um das Gewicht des Iridiumoxyds zu bekommen, welches man nun von dem noch übrigen Gewicht des Platins abzieht. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen nur verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

*B.* Behandlung der weingeistigen Flüssigkeit. Man gießt diese Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Man verschließt alsdann die Flasche und läßt sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen sein werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium, oder von Iridium-Sesquichlorid. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedunstet, wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen, ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäße ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fortspülen kann. Nachdem die Lösung gänzlich von demselben abgespült

worden ist, gießt man etwas Ammoniak in die Schale, wodurch es gelöst wird. Die Lösung wird nun in einen Platintiegel gegossen und zur Trockne verdunstet; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als noch etwas schweflige Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergießt man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd und basisch schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst. Rhodium- und Iridiumoxyd, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf zur Trockne verdunstet; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heißem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fallen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indess den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indess ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und das Kupfer entweder mit reiner Kaliumauflösung, oder, nach einem Zusatz von Schwefelsäure, mit Eisen gefällt. Will man das Palladium von diesem Kupfer ausziehen, so löst man es in Salpetersäure, neutralisirt die Lösung, und vermischt sie mit Quecksilbercyanid, wodurch zuweilen ein äußerst geringer Niederschlag von kupferhaltigem Cyanpalladium entsteht, welchen man abfil-

trirt, mit dem Filtrum verbrennt, und auf diese Weise seinem Gewichte nach bestimmt. Gewöhnlich ist die Menge desselben so gering, daß sie nicht gewogen werden kann.

Bevor Berzelius mit dem Kaliumpalladiumchlorid bekannt geworden war, versuchte er, das Palladium durch Quecksilbercyanid zu fällen; allein er fand, daß man dadurch, aus einer kupferhaltigen Palladiumlösung, einen grünlichen Niederschlag bekommt, welcher beim Trocknen dunkel wird und Kupfer enthält. Er wußte nun keinen andern Ausweg, als daß er die Metalle mit Schwefelsäure verband, die Lösung zur Trockniß brachte, und das Salz eine Weile gelinde glühte, wodurch das Palladiumsalz in ein basisches verwandelt wurde, das in Wasser unlöslich ist. Aber diese Operation erfordert viele Vorsicht, damit nicht entweder das Kupfersalz durch eine zu starke Hitze zersetzt wird, oder das Palladiumsalz durch eine zu geringe unzersetzt bleibt.

Die gerösteten Schwefelmetalle, welche von der Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst wurden, werden mit zweifach schwefelsaurem Kali zusammenschmolzen, so oft als dieses sich noch färbt. Sie enthalten weit mehr Rhodium, wie das zu Anfange der Analyse gefällte Kaliumplatinchlorid, und mit ihnen wird eben so verfahren, wie dort angegeben ist, auch in Bezug auf einen Hinterhalt von Palladium, welcher hier gewöhnlich ist. Die mit zweifach schwefelsaurem Kali ausgezogene Masse wird mit Königswasser behandelt, welches ein wenig Platin löst und Iridiumoxyd zurückläßt.

Die eingekochte Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle gefällt wurden, enthält nur Eisen, in Form des Chlortürsalzes, eine geringe Menge Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Eisens aufgeköcht, worauf man das Eisenoxyd mit Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht und wägt. Dieses Eisenoxyd enthält Iridium und Rhodium,

dium, beide in einem solchen Zustande, daß sie mit dem Eisenoxyde von Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Bei dieser Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kieselhaltigen Minerals, von dem das Platinerz einige Körner enthält, etwas Kieselsäure ungelöst zurück, doch gewöhnlich in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen werden zu dürfen. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoffgas reducirt, und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die man zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück. Dieses enthält die Metalle in einem noch nicht recht ausgemittelten Zustande, weil es bei einer äußerst geringen Hitze mit einer Feuererscheinung decrepitiert. In einem bedeckten Gefäße giebt es viel Wasser, aber keine Feuererscheinung. Nach dem Glühen an offener Luft wird es gewogen, und es hat nun denselben Oxydationsgrad wie im Eisenoxyd. Man zieht hierauf sein Gewicht von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet aus dem Gewicht des letzteren das des Eisens.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch Iridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zersetzung der Ammoniaksalze mit der hinreichenden Menge von kohlen saurem Natron versetzt ist, zur Trockne abgedunstet, und der Rückstand bis zum gelinden Glühen erhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb, und sie enthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebelstande ist indess durch eine mäßige Hitze zuvorzukommen. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden ist kaum größer, als zur Erkennung desselben erforderlich ist, und bei einer Probe von 2 Gram durchaus unwägbar. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden mit Salzsäure ausgezogen.

Um die gar zu große Menge von kleinen Operationen zu umgehen, hebt Berzelius die Oxyde von Rho-

dium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyde und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwefelmetalle mit zweifach schwefelsaurem Kali auf, wo er sie dann diesen hinzufügt und mit ihnen analysirt.

### XXXI. Gold.

Bestimmung des Goldes und des Goldoxyds. — Um Gold in seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, reducirt man es. Dies kann auf verschiedene Weise mit gleich gutem Erfolge geschehen. Man wendet dazu eine Auflösung von einem Eisenoxydulsalze oder von Eisenchlorür an. Gewöhnlich wird dazu die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul genommen; es wird dadurch das Gold aus seinen Auflösungen als ein feines braunes Pulver gefällt. Enthält die Auflösung bloß Goldchlorid, so muß zu der Auflösung noch Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt werden, damit bei längerer Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Eisenoxydauflösung nicht Eisenoxyd aus derselben ausgeschieden und mit dem reducirten Golde gefällt wird, sondern in der freien Säure aufgelöst bleibt. Das Gold wird durch die Eisenoxydauflösung vollständig reducirt; es ist indessen gut, das Ganze nach dem Zusatz des Eisenoxydulsalzes an einem mäßig warmen Orte einige Zeit stehen zu lassen. Man filtrirt darauf das reducirte Gold, glüht es schwach und wägt es; das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen. Enthält die Goldauflösung noch Salpetersäure, was gewöhnlich der Fall ist, da man das Gold und viele seiner Legirungen in Königswasser aufzulösen pflegt, so muß man bei der Reduction des Goldes vorsichtiger sein, denn das in der Auflösung enthaltene Königswasser kann leicht etwas des reducirten Goldes wieder auflösen. In diesem Falle ist es gut, vor dem Zusatze von schwefelsaurem Eisenoxydul die Auflösung beinahe bis zur Trockniß, oder vielmehr so weit abzdampfen, bis alle Salpetersäure