Man dampft die hierbei gebildete freie Salzsäure ab und erhält ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung hochgelb ist und unter freiwilliger Abdampfung octaëdrische, rothe Krystalle giebt.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und blaues Oxyd, bilden ein schwarzes (tief dunkelblaues) Salz, welches in Krystallen anschiefst, wenn die blaue Auflösung des iridiumsauren Kali's in Salzsäure abgedampft wird. Salzsäure, Kali und rothes Oxyd, geben auch ein schwarzes (tief purpurrothes) Salz, welches in Octaëdern anschiefst. Es wird in 15 Theilen kochenden Wassers aufgelöst, woraus es krystallisirt, bis dafs 23 Th. der kalt gewordenen Auflösung 1 Th. Salz aufgelöst enthalten. Von kaltem Wasser wird es so langsam aufgelöst, dafs man es beinahe für unauflöslich halten kann. Vauquelin fand, dafs es 37 pC. Metall und 13 pC. salzsaures Kali giebt. Man kann daraus für die Zusammensetzung des Oxyds keine Berechnung machen. Des Doppelsalzes aus Salzsäure, Ammoniak und rothem Oxyd, habe ich schon bei der Bereitung des Metalls erwähnt. Es hat ein schwarzes Ansehen, aber die Farbe ist eigentlich ein sehr tiefes Purpurroth. Ein Theil dieses Salzes wird in 20 Th. Wasser von $+14°$ aufgelöst. Ein Theil des Salzes in 4000 Th. Wasser aufgelöst, färbt es merklich roth. Kaustisches Ammoniak zerstört die Farbe, ohne es niederzuschlagen. Es giebt geglüht 45 pC. Iridium.

3. Rhodium.

Dieses Metall kommt im Platinasande vor, wovon es ungefähr $\frac{1}{4000}$ ausmacht. Es wurde von Wollaston entdeckt.

Ich habe vorher beim Platina angeführt, dafs, nachdem dieses Metall aus der Auflösung des Platinasandes in Königswasser mit Salmiak niedergeschlagen ist, die übrigen aufgelösten Metalle mit Zink gefällt werden.

Der letztgenannte Niederschlag wird in Königswasser wieder aufgelöst, mit 3mal so viel Kochsalz, als das Metall wiegt, versetzt und zur Trockne abgedampft. Diese Salzmasse ist ein Gemenge von zwei salzsauren Doppelsalzen von Natron, das eine mit Platinaoxyd und das andere mit Rhodiumoxyd, mit einem Ueberschuſs von zugesetztem Kochsalz. Man reibt es zum feinen Pulver, laugt es mit Alkohol aus, wodurch das zuletzt zurückbleibende Rhodiumoxydsalz nicht aufgelöst wird. Dieses wird in Wasser aufgelöst und krystallisirt. Aus diesem Salze kann man Rhodium erhalten, wenn man es entweder mit Zink niederschlägt, oder das Salz heftig glüht. Im ersten Fall erhält man das Metall als ein dunkles Pulver, im letzteren als eine weiſse, silberglänzende, ungeflossene Masse, woraus das rückständige salzsaure Natron mit Wasser ausgezogen werden muſs.

Das Rhodium hat man in der Hitze unserer Oefen bisher nicht schmelzen können. Mit Borax geglüht, sintert es zusammen und wird silberweiſs. Sein specifisches Gewicht scheint nicht 11,0 zu übersteigen. Dieses Metall hat, so wie das vorhergehende, eine so geringe Verwandtschaft zu den Säuren, daſs es für sich allein weder von Salpetersäure, noch von Königswasser aufgelöst werden kann. Aber wenn es mit gewissen Metallen zusammengeschmolzen wird, z. B. mit Platina, Wismuth, Kupfer, so kann es mit diesen in Königswasser aufgelöst werden. Es bleibt dagegen unaufgelöst, wenn man seine Legirungen mit Gold und Silber aufzulösen versucht. Das Rhodium hat drei Oxyde, wovon das höchste und das niedrigste Salzbasen sind, aber das mittlere sich zu den Salzbasen wie eine Säure, und zu Säuren wie ein Superoxyd verhält.

1) Rhodiumoxydul wird gebildet, wenn Rhodium als feines Pulver in offener Luft bis zum schwachen Glühen erhitzt wird. Es bildet dann ein schwarzes Pulver, welches gar keinen metallischen Glanz hat, auch dann nicht, wenn es mit dem Polierstahl gerieben wird. Erhöht man die Temperatur bis zur völligen Rothglüh-

hitze, so wird das Metall reducirt und nimmt seinen metallischen Glanz wieder an; erniedrigt man die Temperatur, so oxydirt es sich aufs Neue. Mit Zucker oder ein wenig Oel gemengt, wird es beim angehenden Glühen mit einem gelinden Zerknistern reducirt. Auf diese Art bereitet, ist es in Säuren unauflöslich. Es besteht aus 100 Th. Rhodium und 6,71 Th. Sauerstoff, und enthält also 6,288 pC. Sauerstoff.

2) Das mittlere Oxyd erhält man, wenn pulverförmiges Rhodium in einem offenen Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen wird. Ein geringer Zusatz von Salpeter beschleunigt die Oxydation bedeutend. Wenn die Masse zu glühen anfängt, entzündet sich das Rhodium, giebt eine schwache Verpuffung, die Masse schwillt auf und ist nach dem Erkalten dunkelbraun. Das freie Alkali wird durch Wasser ausgezogen. Es enthält kein Rhodium aufgelöst; aber es läfst ein braunes Pulver unaufgelöst, welches eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Kali ist. Man wäscht es mit kochendem Wasser und zieht dann das Kali mit verdünnter Salpetersäure aus, welche das Oxyd als ein flohbraunes Pulver unaufgelöst zurückläfst. In der Glühhitze wird es reducirt und giebt Wasser und Sauerstoffgas. Dieses Oxyd verbindet sich nicht allein mit Kali, sondern auch mit anderen Salzbasen. Mischt man z. B. Kalk oder Thonerde mit dem Alkali, so enthält das Oxyd, nach dem Auslaugen des Kalihydrats mit Wasser, die zugesetzte Base; ein Umstand, welcher darauf beruht, dafs sich das Kali vorzugsweise mit Wasser zum auflöslichen Hydrat verbindet, da die andere, schwächere Base durch die Unauflöslichkeit der Verbindung mit dem Oxyd verbunden bleibt. Alle diese Verbindungen sind dunkelbraun. Schwefelsäure mit diesem Oxyde digerirt, entwickelt Sauerstoffgas und Salzsäure, das Superoxydul der Salzsäure oder Chlor, wobei sich das Oxydulsalz bildet. Ein Umstand, der hiebei Verwunderung erregt, ist, dafs, da das Metall eine höhere Oxydationsstufe hat, die eine Salzbasis ist, das intermediäre Oxyd nicht auf eine solche Art von der Salzsäure zersetzt wird, dafs sich salz-

saures Oxydul und salzsaures Oxyd bilden. Das Metall nimmt in diesem Oxyd doppelt so viel Sauerstoff wie im vorhergehenden auf, und es enthält 11,76 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität als Säure ist im unauflöslichen Kalisalze $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffgehalts oder 2,94.

3) Die höchste Oxydationsstufe erhält man, wenn das Rhodium, mit überschüssigem Platina verbunden, in Königswasser aufgelöst wird; von den zwei niedrigern Oxydationsstufen jedoch kann es gar nicht hervorgebracht werden. Ich habe angeführt, wie man bei der Reinigung des Platina's, auf dem nassen Wege, ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz von Salzsäure, Rhodiumoxyd und Natron erhält. Aus der Auflösung dieses Salzes wird *das Rhodiumoxyd erhalten*, wenn man es mit in geringem Ueberschufs zugesetztem, *kaustischem Kali* niederschlägt, wobei es als ein flockiger, rothbrauner, eisenoxydähnlicher Körper niederfällt. Dieser ist das Hydrat des Oxyds. Wird das Oxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, so enthält es Ammoniak, ist dunkeler von Farbe, und wenn man den getrockneten Niederschlag erhitzt, wird er mit Zischen zersetzt, giebt Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Rhodium. Erhitzt man das Hydrat in einem Destillationsgefäfse, so giebt es Wasser und wird schwarz. Bei fortgesetztem Erhitzen trifft in der Masse des Oxyds eine schwache Feuererscheinung ein, es entwickelt sich Sauerstoffgas, und es bleibt Rhodiumoxydul zurück. Diese Erscheinung gleicht derjenigen, wobei das Superoxyd der Salzsäure unter Feuererscheinung in Superoxydul reducirt wird. Wenn, nach der Erklärung, die ich bei der Beschreibung des Zuletztgenannten angeführt habe, der Sauerstoff in der rückständigen Verbindung mit dem Radikal näher verbunden worden ist, als er in der zerstörten damit verbunden war, so findet man leicht die Ursache, warum keines der auf dem trockenen Wege gebildeten Oxyde, worin der Sauerstoff und das Metall inniger verbunden sind, die höhere Oxydationsstufe hervorbringen können, worin die Verbindung weniger innig ist, welche also nur auf dem

nassen Wege und unter günstigen Umständen möglich ist, zu denen hauptsächlich die Bildung von Doppelsalz zu gehören scheint. Wir haben Ursach zu vermuthen, daſs das Metall hierin mit 3mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden ist.

Schwefel-Rhodium kann sowohl auf dem trockenen, als auf dem nassen Wege erhalten werden. Man erhält es auf dem trockenen Wege, wenn Rhodium und Schwefel zusammen erhitzt werden, wobei man eine Verbindung erhält, die bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einer Schmiede-Esse, schmilzt. Man kann es auch erhalten, wenn das salzsaure Doppelsalz von Rhodiumoxyd und Ammoniak mit Schwefel erhitzt werden. Die Verbindung ist graublau und metallisch, und sie enthält, nach Vauquelin, auf 100 Th. Rhodium 25 Th. Schwefel, woraus also folgt, daſs es dem intermediären Oxyd proportional ist. Wollaston bediente sich des schwefelsauren Rhodiums, um das Metall in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten. Er schmolz es zu einem Klumpen und verbrannte nachher den Schwefel in offener Luft. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelrhodium, wenn man eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit Hydrothionalkali mischt, wovon es Anfangs nicht niedergeschlagen wird, aber, erwärmt, ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches der höchsten Oxydationsstufe proportional ist, und welches im Trocknen schwarz und sauer wird, eben so wie Schwefelplatina.

Rhodium schmilzt mit Arsenik zusammen. Das Arsenik kann wieder verjagt werden und läſst das Rhodium als ein zusammenhängendes Korn zurück. Es verbindet sich fast mit allen Metallen, womit man es bisher zu verbinden versucht hat. Ich habe schon erwähnt, daſs aus einigen dieser Verbindungen das zugesetzte Metall aufgelöst wird, indem das Rhodium zurückbleibt, und andere ganz vom Königswasser aufgelöst werden. Mit dem Quecksilber hat man Rhodium noch nicht verbinden können.

Die Rhodiumsalze sind noch wenig bekannt. Die Oxydulsalze zeichnen sich durch eine dunkele Farbe

und Unauflöslichkeit in Wasser aus. Schwefelsaures Rhodiumoxydul erhält man entweder, wenn das Oxydsalz gelinde geglüht wird, oder wenn Schwefelrhodium bei einer gelinden Hitze geröstet, oder wenn das intermediäre Oxyd mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Es ist ein schwarzes, in Wasser unauflösliches Pulver, woraus kaustisches Kali wenigstens einen Theil der Schwefelsäure auszieht. Salzsaures Rhodiumoxydul wird erhalten, wenn das intermediäre Oxyd mit Salzsäure behandelt wird. Es entwickelt sich Salzsäure-Superoxydul und das Oxydulsalz bildet ein in Wasser unauflösliches, umbrafarbiges Pulver. Es wird weder vom Königswasser, noch von der Salpetersäure verändert, sie mögen in noch so concentrirtem Zustande angewandt werden. Von concentrirter Salzsäure wird es in einem geringen Grade mit schwacher Rosenfarbe aufgelöst, aber es wird von kaustischem Ammoniak unverändert wieder niedergeschlagen. Durch kaustisches Kali wird es nicht zersetzt. In der Weifsglühhitze wird es zerlegt und giebt 77,25 pC. silberglänzendes, metallisches Rhodium.

Die Oxydsalze werden gebildet, wenn die höchste Oxydationsstufe von Säuren aufgelöst wird. Sie werden nicht von kohlensaurem Alkali gefällt, auch nicht von salzsaurem Kali oder Natron, oder von der Blutlauge. Salzsaures Zinnoxydul giebt diesen Salzen eine dunklere Farbe und schlägt das Oxyd nach einer Weile nieder. Das Oxyd ist in Säuren wieder auflöslich. Alle nachfolgende Metalle, Palladium und Silber ausgenommen, schlagen Rhodium daraus nieder. Schwefelsaures Rhodiumoxyd erhält man, wenn Schwefelrhodium, auf dem nassen Wege bereitet, in concentrirter, rauchender Salpetersäure aufgelöst wird; man bekommt dabei eine gelbbraune Flüssigkeit und ein braunes Pulver. Das letztere ist neutrales schwefelsaures Rhodiumoxyd, und das erstere ist eine Auflösung davon in Salpetersäure. Gieſst man die Säure ab, so wird das braune Pulver in Wasser aufgelöst. Die Auflösung trocknet zum braunen Syrup ein, ohne Zeichen von Krystallisation. Versucht man, das Wasser durch Hitze zu verjagen, so bläht sich das Salz wie Alaun auf und läſst

eine sehr aufgeschwollene, poröse Masse zurück. Gieſst man Wasser darauf, so sieht es aus, als wäre es darin unauflöslich; aber es löst sich darin allmählig auf, gerade wie gebrannter Alaun. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einigen Stunden an zu zerflieſsen, und wird auf diese Art eher flüssig, als wenn es mit Wasser übergossen wird. Die Farbe der concentrirten Auflösung ist dunkelroth, ins Gelbe übergehend, und ich habe zu finden geglaubt, daſs, nachdem man es einige Zeit aufbewahrt hatte, es noch röther geworden war. Salpetersaures Rhodiumoxyd wird erhalten, wenn das Oxyd bis zur Sättigung in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet ein dunkelrothes, zerflieſsendes Salz. Salzsaures Rhodiumoxyd wird auf dieselbe Art bereitet, und verhält sich eben so. Zur Trockne abgedampft und erhitzt, erhält es sich lange unverändert, aber es giebt endlich Sauerstoffgas, wasserhaltige Salzsäure und salzsaures Rhodiumoxydul, welches erst beim Glühen zerlegt wird. Salzsaures Rhodiumoxyd ist in Alkohol auflöslich. Essigsaures Rhodiumoxyd bildet eine rothe Auflösung.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, dunkelrothes Salz. Man erhält es am besten, wenn man das Gemenge von salzsaurem Platinaoxyd mit salzsaurem Rhodiumoxyd, statt es mit Kochsalz und Alkohol zu zersetzen, mit salzsaurem Kali so lange versetzt, als noch etwas niederfällt, dann setzt man es noch im Ueberschuſs zu und überläſst die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Das Platinasalz wird niedergeschlagen und das Rhodiumsalz schieſst in vierseitigen, rechtwinkligen Prismen mit vierseitig zugespitzten Enden an. Die Seitenkanten sind abgestumpft, und diese Abstumpfungsfläche macht mit der Seitenfläche des Prisma einen Winkel von ungefähr 120°. Salpetersäure, Natron und Rhodiumoxyd krystallisirt in dunkelrothen Krystallen, ist in Wasser leicht auflöslich, aber läſst sich nicht in Alkohol auflösen. Salzsäure, Na-

tron und Rhodiumoxyd schiefst in Krystallen von einer schönen, dunkelrothen Farbe an, die, da das Rhodium in dieser Verbindung bei seiner Bereitung aus dem Platinasande sich zuerst zeigt, die erste Veranlassung zu seinem Namen von ῥόδον, Rose, gab. Das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser und wird bei starker Rothglühhitze zersetzt, wobei reducirtes Metall und salzsaures Natron zurückbleibt. In der Luft verwittert es allmählig zu einem dunkelrothen Pulver. Ich habe dieses Salz durch eine Zusammenmischung von salzsaurem Rhodiumoxyd mit salzsaurem Natron nicht hervorbringen können. Die Farbe der Flüssigkeit wird nicht davon verändert, und als ich das Gemenge abdampfte, krystallisirte das Kochsalz für sich, und das Rhodiumsalz trocknete zwischen den Cuben ein; es sind also eigene Umstände nöthig, unter denen sie sich nur verbinden können. Essigsäure, Natron und Rhodiumoxyd, geben ein rothes, in Wasser leicht auflösliches, aber in Alkohol unauflösliches Doppelsalz. Salzsäure, Ammoniak und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, schmutziggelbes Salz, welches in einem Ueberschufs von Säure mit rubinenrother Farbe aufgelöst wird. Beim Abdampfen schiefsen rubinenrothe, sechsseitige Blätter an. Vom Alkohol wird es nicht aufgelöst. Es giebt geglüht 28 bis 29 pC. Rhodium. Durch kaustisches Kali wird es mit Entwickelung von Ammoniak aufgelöst.

4. Palladium.

Das Palladium findet sich hauptsächlich im Platinasande, welcher es in gediegenem Zustande enthält, doch hat man es auch in einem anderen mit Platina mechanisch gemengtem Erze aus Brasilien gefunden. Palladium bildet darin gröfsere und kleinere metallische Schuppen von einer strahligen Textur, worin die Strahlen von der einen Seite der Schuppe divergiren.

Das Palladium wurde im Jahr 1803 von Wollaston entdeckt, welcher, ohne seinen Namen zu erkennen zu geben, eine gewisse Quantität dem Mineralienhändler