

333. | P. Jannasch und W. Bettges: Die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin.

[III. Mittheilung¹⁾].

(Eingegangen am 20. Mai 1904.)

Da die Reductionswirkung des Hydrazins im allgemeinen in ammoniakalischer oder ätzalkalischer Lösung erfolgt, wurden zuerst von uns die Palladiumfällungen in derartigen Lösungen unternommen. Gleichzeitig aber stellten wir auch die Einwirkung von Hydrazinsalzen in saurer Lösung fest. Beide Fällungsarten führten uns zu positiven Resultaten.

Zur Herstellung des für unsere Trennungen erforderlichen Reimaterials verfahren wir wie folgt:

6.8 g käufliches Palladium übergossen wir in einer geräumigen Porzellanschale mit 40 ccm Königswasser. Schon nach geringem Erwärmen auf dem Wasserbade trat eine lebhafte Reaction ein, die sich in kurzer Zeit derartig heftig gestaltete, dass man die Schale vom Wasserbade entfernen und bedecken musste. Nachdem die Hauptreaction vorüber war, erwärmten wir von neuem und erzielten so nach 30 bis 40 Minuten eine fast vollständige Lösung des Metalles. Ein ganz geringer Rückstand nur blieb ungelöst. Nunmehr wurde die erhaltene Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, wobei eine blasige dunkelbraune Masse von Palladiumchlorür zurückblieb, welchen Rückstand wir mit 200 ccm heissem salzsaurem Wasser aufnahmen und die Lösung in eine geräumige Porzellanschale abfiltrirten. Die dunkelbraune Flüssigkeit verdünnten wir mit Wasser auf ungefähr 500 ccm, erhitzten zum Sieden und fällten nunmehr das Palladium mit einer heissen wässrigen Lösung von 15 g Hydrazinsulfat (also theoretisch mit einem grossen Ueberschuss des Salzes) aus. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung trat eine stürmische Reaction ein. Das Palladium wurde zunächst als schwarzes Pulver abgeschieden, welches sich nach längerem Stehen in Form lockerer Massen vollständig am Boden der Schale ansammelte. Die überstehende Flüssigkeit war klar, hatte aber einen Stich ins Gelbliche, was uns veranlasste, dieselbe später genauer zu untersuchen. (Siehe w. u.) Den Niederschlag brachten wir auf ein Filter, wuschen mit heissem Wasser tüchtig aus, trockneten ihn bei einer Temperatur von 90—100°, veraschten und glühten am Schluss das Product im Tiegel noch eine halbe Stunde lang aus. So erhielten wir ein staubtrocknes, feines, schwarzes Pulver, das wir ursprünglich für

¹⁾ Diese Berichte 31, 2393 [1898] und 37, 1980 [1904].

Palladiummetall ansahen (siehe w. u.), während es in Wirklichkeit ein Oxydgemenge bildete. Ausserdem schloss es noch geringe Mengen Kupfer ein und zwar bis 1.5 pCt. Zur späteren Auflösung wurde das erhaltene Oxyd durch Glühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Palladium reducirt.

Die Reduction erfolgte portionsweise in einem Kugelrohr aus Kaliglas. Schon in der Kälte beobachtet man, dass sich die obere Hälfte der das Pulver enthaltenen Kugel mit Feuchtigkeit beschlägt. Wenn alle Luft aus dem Rohre durch Wasserstoff verdrängt ist, erhitzt man das Metalloxyd mit einer kräftigen Flamme. Ist die Temperatur bei lebhafter Gaszufuhr hoch genug, so bemerkt man hierbei ein fortschreitendes Glühen der Masse, die sich gleichzeitig zu einem erheblich geringeren Volumen zusammenzieht. Der Process dauert nur einige Minuten und ist beendet, sobald die oben erwähnten Erscheinungen aufhören und das Metall nur noch in der Flammenhitze glüht. Die Reduction lässt sich auch bei geringerer Temperatur vollziehen, nimmt dann aber mehr Zeit in Anspruch. Hierbei wird kein Selbsterglühen beobachtet. Alsdann lässt sich das Ende daran erkennen, dass sich im kalten Theil der Röhre keine Wassertropfchen mehr bilden. Nunmehr wird die Wasserstoffzufuhr unterbrochen und gleichzeitig die Flamme entfernt, um eine oberflächliche Oxydation des Metalles (stahlblaues Anlaufen desselben) zu vermeiden.

Das so gewonnene metallische Palladium wurde von neuem in Königswasser gelöst und dann zur Entfernung des noch darin befindlichen Kupfers nochmals genau nach der oben angegebenen Weise gefällt. Zur Vorsicht wiederholten wir sogar die Reinigungsmethode ein drittes Mal. Wir bemerken, dass alle Fällungen mit Hydraziumsulfat in einer Verdünnung von 1 g Palladium in 100 ccm Lösung ausgeführt sind.

Das erhaltene, vollkommen reine Palladium hatte eine silbergraue Farbe. Ein Versuch, die Massen desselben zu pulvern, misslang, wohl aber liess es sich durch geeignete Stossbewegungen entsprechend zerkleinern, wonach es an den Reibflächen metallisch glänzend erscheint. In dieser reinen und passenden Form konnte das Palladium zu den Bestimmungen als ein in jeder Hinsicht vorzügliches Material verwandt werden.

Untersuchung des Filtrates.

Wie schon oben erwähnt, hatte das Filtrat der ersten Palladiumfällung eine schwachgelbe Färbung. In der Annahme, dieselbe rühre von noch vorhandenem Palladium her, stellten wir difficile Proben darauf durch Jodkalium an, jedoch mit negativen Resultaten. Danach prüften wir auf die Gegenwart anderer Metalle. Zu diesem Zweck leiteten wir in die warme Lösung Schwefelwasserstoffgas ein. Nach kurzer Zeit entstand eine dunkle Trübung, später ein geringer Niederschlag eines schwarzen Sulfides, den wir sammelten und genauer untersuchten, wobei er sich als Kupfersulfid erwies.

Weiterhin fanden wir Eisen. Bei der Ausfällung mit Ammoniumsulfid beobachteten wir, dass ein Theil der zuerst entstandenen Fällung beim Erwärmen wieder in Lösung ging. Deshalb versetzten wir das Schwefelammoniumfiltrat mit Salzsäure, wodurch sich ein lederbrauner Niederschlag abschied. Wir sammelten ihn auf einem Filter und veraschten dasselbe im Porzellantiegel, was zu einer geringen Menge einer schwarzen Substanz führte, die in Königswasser vollkommen unlöslich war. Wir vermuthen darin das in Säure unlösliche Oxyd eines Metalles der Platingruppe und hoffen, es später des näheren charakterisiren zu können. Bekanntlich werden die Platinerze mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nur schwer ausgefällt, woraus sich erklärt, dass das in Rede stehende Metall erst beim Prüfen der Schwefelammoniumgruppe zu Tage trat. —

Um in der Darstellung von reinem Metall sicher zu gehen, wurde ein anderer Theil Palladium nach den Angaben in der Litteratur gereinigt. Diese finden sich: Graham-Otto, IV., 2, 1150; Wiener Monatshefte 17, 362; Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem. 32, 646 und diese Berichte 15, 241 [1882].

Als am zuverlässigsten stellte sich das folgende Verfahren heraus: Das käufliche Metall wird in frisch bereitetem Königswasser gelöst und dann die überschüssige Säure abgedampft, der Rückstand sodann mit wenig Salzsäure aufgenommen und von neuem zur Trockne gebracht. Die braune Salzmenge ist zunächst in passender Weise mit einer 10-procentigen, später mit einer 30-procentigen Salmiaklösung zu behandeln, worauf man von etwa gebildetem Platinsalmiak abfiltrirt. Das stark verdünnte Filtrat wird nun mit einem grossen Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak gekocht und von einem Niederschlag, der Eisen und Rhodium enthalten kann, getrennt. In das klare Filtrat leitet man bis zur vollständigen Sättigung Salzsäuregas, wodurch sich das Palladium als Palladiumammoniumchlorür abscheidet, während Kupfer und noch vorhandenes Eisen in Lösung bleiben. Dieses Salz wird gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und das so erzielte blauschwarze Pulver im Wasserstoffstrome reducirt. Das nach diesem Verfahren gewonnene reine Palladium bildet ebenfalls eine silbergraue lockere Masse.

Bestimmung des Palladiums mit Hydrazinsulfat.

Diese Bestimmung ist in folgender Weise auszuführen: Eine gewogene Menge Metall wird in einem Becherglase mit ca. 5 ccm Königswasser übergossen und die Lösung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade nur eingeleitet, wonach man das Gefäss sofort bei Seite stellt, um das Ganze einige Minuten sich selbst zu überlassen. Ein Bedecken des Becherglases ist auf alle Fälle unerlässlich. Nach erfolgter Hauptreaction bei gelinder Wärme kann dann ohne Gefahr stärker erhitzt werden. Nunmehr wird zur Trockne abgedampft und der Rückstand von neuem mit wenig Wasser aufgenommen, dem man

ungefähr 20 Tropfen verdünnter Salzsäure zugefügt hat. Durch kurzes Stehenlassen auf dem Wasserbade erreicht man eine vollkommene Lösung, welche man schliesslich mit Wasser auf ca. 120 ccm verdünnt.

Zur Bestimmung ihres Metallgehaltes wird die schwach saure Lösung auf einem Asbestdrahtnetz bis fast zum Sieden erhitzt und hierauf das Palladium mit einem Gramm Hydrazinsulfat (in ca. 20 ccm Wasser gelöst) ausgefällt. War die Flüssigkeit genügend heiss und nicht saurer als oben angegeben, so tritt sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Reduction und Abscheidung des Palladiums ein. Nach weiterem Erwärmen (bis zu 20 Minuten) auf dem Wasserbade kann die Reaction als beendet angesehen werden. Man lässt nun erkalten. Der schwarze, ursprünglich fein vertheilte Niederschlag ballt sich später in der Wärme zusammen und setzt sich nach 1- bis 2-stündigem Stehen vollkommen als schwammartige Masse auf dem Boden des Becherglases ab.

Die Wägung des Palladiums ist im Asbestglühröhrchen auszuführen. Wegen der schwammigen Beschaffenheit des abgeschiedenen Metalles erfordert es etwas Geschicklichkeit, den Niederschlag quantitativ in ein gewöhnliches Röhrchen hineinzubringen. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, liessen wir die obere Oeffnung desselben trichterförmig erweitern. So verbessert ist das Filtrirrohr überhaupt viel bequemer und vortheilhafter als in der bislang gebräuchlichen Form verwendbar.

Nachdem man das Glühröhrchen in entsprechender Weise¹⁾ präparirt und auf Gewichtskonstanz gebracht hat, wird der Palladiumniederschlag unter Benutzung der Saugpumpe gesammelt und mit heissem Wasser ordentlich ausgewaschen. Ein trübes Durchlaufen des Niederschlages ist ausgeschlossen, da derselbe infolge seiner Beschaffenheit in die Asbestschicht kaum oberflächlich eindringt.

Nunmehr wird das Röhrchen mit Inhalt in einen Trockensbrank gebracht, dessen Temperatur wenigstens 120—130° beträgt, wonach die Reduction zu Metall durch Glühen im Wasserstoffstrome folgt. Zur Ausführung dieser Reduction klammerten wir das Röhrchen etwas schräg nach oben geneigt ein, um ein Herausfallen der Substanz zu vermeiden, und leiteten einen lebhaften Strom von getrocknetem reinem Wasserstoff hindurch. Ist alle Luft aus dem Apparat verdrängt, so erwärmt man allmählich. Hat man die Temperatur genügend gesteigert, so tritt selbst bei den vorliegenden geringen Mengen von Substanz ein momentanes fortschreitendes Glühen der Masse ein. Die Reduction kann danach als beendet betrachtet werden. Bei schwacher Gaszufuhr und gelinder Temperatur kann aber auch das Erglühen der Masse

¹⁾ Prakt. Leitf. der Gew.-Anal. von P. Jannasch, II. Aufl., S. 11 u. 145.

ausbleiben. Nach Vertreibung von allem Reactionswasser hört man gleichzeitig mit dem Durchleiten des Wasserstoffes wie mit dem Erhitzen auf und lässt schliesslich an der Luft, später im Exsiccator erkalten.

Das so erhaltene metallische Palladium wird gewogen. Es hat sich beim Glühen zu einer matsilbergrauen lockeren Masse zusammengezogen. Zur Controlle kann man nach der ersten Wägung das Röhrchen von neuem im Wasserstoffstrom erhitzen, um die Gewichtskonstanz festzustellen.

Die Reduction nimmt bei einiger Uebung nur wenige Minuten in Anspruch. Die Bestimmung des Palladiums, auf diese Weise ausgeführt, giebt stets sehr gute Resultate. Das Filtrat des Niederschlages darf, mit Jodkalium auf Palladium geprüft, nicht die geringste Rothfärbung zeigen, wodurch sich die Anwesenheit auch der kleinsten Menge anzeigen würde.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass es sich empfiehlt, die Fällung in einem Becherglase auszuführen. Bei Anwendung von Berliner Schalen setzen sich geringe Mengen des Niederschlages manchmal so fest auf den Boden derselben an, dass sie mechanisch nur schwierig zu entfernen sind.

Bei einer Bestimmung, die bei einer Fällungstemperatur von 40—50° vorgenommen war, machten wir die Beobachtung, dass sich beim Hinzufügen des Hydrazinsalzes ein feiner gelblicher Niederschlag absetzte, der nach kurzer Zeit schmutzig grün aussah. Gleichzeitig schien es, als sei er in Form kleiner Schüppchen in der Flüssigkeit suspendirt. Wir wiederholten nun die Fällung ganz in der Kälte und erhielten dieselben Resultate. Der zuerst ausgefallene gelbliche Niederschlag wurde nach einiger Zeit durch Schütteln und Umrühren ohne jedwede Stickstoffbindung ebenfalls grün. Erst nachdem man die Flüssigkeit auf ca. 85° erwärmt hatte, trat eine lebhafte Gasentwicklung ein, während die Farbe des Niederschlages ziemlich schnell von grün in schwarz überging. Die eigentliche Reduction war also erst in höherer Temperatur eingetreten. Besagte Erscheinung ist auf die Bildung von Doppelverbindungen mit Hydrazinsulfat zurückzuführen, wie solche zuerst von Curtius an Kupfer-, Kobalt-, Zink-Salzen etc. beobachtet worden sind¹⁾.

I. Analyse: 0.3851 g Pd: 0.3850 g = 99.98 pCt. der Theorie.

II. Analyse: 0.4236 g Pd: 0.4233 g = 99.93 pCt. der Theorie.

Untersuchung des bei der Palladiumfällung mit Hydrazinsulfat erhaltenen schwarzen pulverförmigen Niederschlages.

Bei der weiter oben angegebenen Reinigung des Palladiums mit Hydrazinsulfat hatten wir als erstes Product ein feines schwarzes Pulver er-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 158, 322 [1894].

halten, welches wir anfänglich für metallisches Palladium ansahen. Bei der Wägung di-ses Pulvers stellte sich nun heraus, dass aus 68 g angewandter Substanz 7.45 g entstanden waren. Gleichzeitig machten wir die Wahrnehmung, dass das erhaltene Product sich so gut wie unlöslich gegen die Einwirkung von Königswasser verhielt.

Da nun die Oxyde des Palladiums in Königswasser unlöslich sind, so lag hier die Vermuthung nahe, dass der bei der Fällung mit Hydrazinsulfat erhaltene Niederschlag kein metallisches Palladium, sondern ein Oxyd sei.

Diese Ansicht fand ihre Bestätigung, als wir das Pulver in einem trocknen Wasserstoffstrome erhitzten, indem sich hierbei im kälteren Theile der hierzu angewandten Röhre Wassertröpfchen absetzten. In weiterer Untersuchung des Niederschlages nahmen wir quantitative Bestimmungen der Sauerstoffmenge vor, welche in der fraglichen Verbindung enthalten war.

Zu diesem Zweck stellten wir von neuem eine grössere Menge des Palladiumoxyds dar. 3–4 g reines Metall wurden in wenig Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft und mit ungefähr 250 ccm Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen. Aus dieser vorher filtrirten Lösung wurde das Palladium in der Wärme mittels der entsprechenden Menge Hydrazinsulfat ausgefällt. Den auf einem Filter gesammelten und ausgewaschenen Niederschlag trockneten wir alsdann nur bei einer constanten Temperatur von 105° , ein stärkeres Erhitzen aus Besorgniß vermeidend, das Präparat möchte schon hierbei chemisch gebundenen Sauerstoff abgeben. Von diesem schwarzen Pulver führten wir die Analyse in folgender Weise aus:

Eine abgewogene Menge kam quantitativ in ein vollkommen trockenes Kugelrohr, welches einerseits mit einem gewogenen Chlorcalciumrohr nebst Schutzrohr, andererseits mit einem reines, trockenes Wasserstoffgas liefernden Apparat in Verbindung stand. Die Substanz wurde nunmehr im Gasstrome zum schwachen Glühen erhitzt bis zum Aufhören der Wasserbildung, zum Schluss der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt und die Gewichtszunahme des Rohres festgestellt.

I. Analyse: 0.6418 g Sbst.: 0.0525 g H_2O , 0.04685 g O = 7.30 pCt.

II. Analyse: 0.6884 g Sbst.: 0.0550 g H_2O , 0.04888 g O = 7.10 pCt.

Diese Analysen stimmen auf ein Suboxyd Pd_2O mit einem Sauerstoffgehalt von 7.01 pCt. gut überein. Weitere unter verschiedenen Verhältnissen ausgeführte Fällungen von Palladiumoxyd lieferten aber bei ihrer Analyse unter einander abweichende Werthe, sodass also der Sauerstoffgehalt abhängig ist von gewissen bei den Fällungen obwaltenden Versuchsbedingungen.

Nach Angaben in den grossen Handbüchern für anorgan. Chemie sollen Zink, Eisen, Eisenvitriol, Phosphor, Alkalien, Gerbsäure, Ameisensäure, Wasserstoffgas, Leuchtgas, Grubengas und Aethylen aus Palladiumlösungen schwarzes metallisches Palladium abscheiden. Da Hydrazinsulfat ein weit stärkeres Reductionsmittel als alle hier angegebenen Körper ist, so liegt auf Grund der von uns gemachten Beobachtungen die Vermuthung nahe, dass es sich bei obigen Abscheidungen nicht um metallisches Palladium, sondern wohl gleichfalls um Oxydgemische desselben handeln dürfte.

Trennungen des Palladiums von anderen Metallen mit Hydrazinsulfat in saurer Lösung.

Da die Ausfällung des Palladiums in saurer Lösung vorgenommen werden konnte, so war gleich von vornherein eine gewisse Leichtigkeit und Sicherheit in den Metalltrennungen zu erwarten, was die experimentellen Erfahrungen vollauf bestätigten.

I. Die Trennung von Palladium und Kalium.

Der Einfachheit wegen gelangte das Palladium in der Form des so leicht rein darstellbaren Metalles zur Anwendung. Andererseits war es auch die bequemste Art für die Controlle der ausgeführten Analysen. Als Kaliumsalz wurde Kaliumchlorid verwandt.

Eine gewogene Menge Palladium nebst Kaliumchlorid wird in einem bedeckten, geräumigen Becherglase durch 5 ccm Königswasser in Lösung gebracht. Nach dem Eindampfen zur Trockne nimmt man den Rückstand mit 100—120 ccm Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt sind, von neuem auf.

In der fast zum Sieden erhitzten Flüssigkeit wird das Palladium mit 1 g Hydrazinsulfat, in 20—30 ccm heissen Wassers gelöst, abgetrennt.

Bei der Weiterbehandlung des Niederschlages sammelten wir denselben auf einem Filter, wuschen mit heissem Wasser aus und trockneten ihn bei 95—100°. Zuerst veraschten wir das Filter für sich in einem Rose'schen Tiegel, fügten die Hauptmenge des Niederschlages hinzu und glühte alles in einem lebhaften Wasserstoffstrom über einem gewöhnlichen Brenner bis zur Gewichtskonstanz. Man darf hierbei niemals das zu Metall reducirte Oxyd im Wasserstoffstrom erkalten lassen, sondern muss zur richtigen Zeit das Einleitungsrohr nebst Flamme von dem noch warmen Tiegel entfernen, weil sonst durch Wasserstoffaufnahme, resp. im entgegengesetzten Falle durch Oxydationserscheinungen ein etwas zu hohes Resultat erhalten wird. Aus diesem Grunde gaben wir später der Wägung des Palladiums im Asbestrohr den Vorzug.

Zur Bestimmung des Kaliums wurde das vollkommen wasserklare Filtrat, welches mit Waschwasser ca. 200 ccm betrug, auf ungefähr den vierten Theil seines Volumens abgedampft. Die Zerstörung des überschüssigen Hydrazinsulfates ist vortheilhaft durch rauchende Salpetersäure zu bewirken. Zu diesem Zweck werden der reducirten Flüssigkeit einige ccm der Säure vorsichtig zugegeben und durch weiteres Eindampfen die Zerstörung vollendet. Das Ende der Reaction kann, wie bereits angegeben, leicht constatirt werden. Hat man ganz zur Trockne verdampft, so nimmt man den Rückstand mit 10—12 Tropfen

verdünnter Schwefelsäure nebst der nöthigen Menge Wasser auf etc. und wägt am Ende das Kaliumsulfat wie bekannt.

I. Analyse: 0.4815 g Pd + 0.4425 g KCl = 0.9240 g; 0.4819 g Pd = 52.14 pCt. (Theorie 52.10) und 0.5168 g K_2SO_4 = 0.2316 g K = 25.07 pCt. (Theorie 25.13).

II. Analyse: 0.4441 g Pd + 0.3924 g KCl = 0.8365 g; 0.4448 g Pd = 53.17 pCt. (Theorie 53.09) und 0.4576 g K_2SO_4 = 0.2055 g K = 24.57 pCt. (Theorie 24.62).

II. Trennung von Palladium und Natrium.

Zu dieser Trennung wurden metallisches Palladium und Natriumchlorid angewandt. Die Ausführung ist analog der vorhergehenden.

I. Analyse: 0.3583 g Pd + 0.4666 g NaCl = 0.8249 g; 0.3583 g Pd = 45.44 pCt. (Theorie 45.44) und 0.5659 g Na_2SO_4 = 0.2835 g Na = 22.24 pCt. (Theorie 22.29).

II. Analyse. 0.4285 g Pd + 0.3607 g NaCl = 0.7892 g; 0.4276 g Pd = 54.18 pCt. (Theorie 54.30) und 0.4394 g Na_2SO_4 = 0.1425 g Na = 18.06 pCt. (Theorie 18.00).

III. Trennung von Palladium und Magnesium.

Bei der Ausführung dieser Trennung verwandten wir Palladiummetall und Magnesiumsulfat.

Die Palladiumchlorürlösung stellten wir unter denselben Vorsichtsmassregeln wie früher her. Zu derselben fügten wir das Magnesiumsulfat, in etwas Wasser gelöst, hinzu. Das Ganze verdünnt man auf ca. 150 ccm unter gleichzeitiger Ansäuerung durch Salzsäure.

Nachdem die Lösung bis fast zum Sieden auf einem Asbesteller erwärmt worden ist, wird das Palladium mit 0.5 – 0.75 g Hydrazinsulfat (in heissem Wasser gelöst) abgeschieden. Nach Zusatz des Fällungs- mittels erwärmten wir die Flüssigkeit zur Vollendung der Reaction noch 15 Minuten lang auf dem Asbestdrahtnetz und liessen den entstandenen Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen. Nach ungefähr 1-stündigem Stehen wird derselbe heiss in einem gewogenen Röhrchen abgesaugt, tüchtig mit heissem Wasser ausgewaschen und wie bekannt weiter behandelt. Die Bestimmung des Magnesiums konnte unmittelbar, ohne Benachtheiligung durch das noch vorhandene überschüssige Hydrazinsulfat, nach der Magnesium-Ammonium-Phosphat-Methode bewerkstelligt werden.

Das gewogene Magnesium-Pyrophosphat muss eine rein weisse Farbe besitzen.

I. Analyse: 0.4871 g Pd + 0.6422 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ = 1.1293 g; 0.4861 g Pd = 44.04 pCt. (Theorie 44.17) und 0.2910 g $Mg_2P_2O_7$ = 25.77 pCt. (Theorie 25.69).

II. Analyse: 0.4494 g Pd + 0.7066 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 1.1560 g : 0.4488 g Pd = 38.82 pCt. (Theorie 38.87) und 0.3200 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 27.68 pCt. (Theorie 27.61).

IV. Trennung von Palladium und Zink.

Bei der Trennung obiger Elemente gelangt man Palladiummetall und Zinksulfat in Anwendung.

Die Palladiumchlorürlösung wurde wie gewöhnlich durch Aufnahme des Trockenrückstandes aus Metall und Königswasser mit wenig Wasser, dem etwas verdünnte Salzsäure hinzugefügt war, dargestellt. Das Zinksulfat lösten wir für sich und vereinigten beide Flüssigkeiten unter gleichzeitiger Verdünnung auf ungefähr 150 ccm.

Die Fällung des Palladiums wurde auch hier in der Wärme mit nicht mehr als einem halben Gramm Hydrazinsulfat ausgeführt. Ist die Abscheidung des Metalles erfolgt, und hat es sich nach kurzem Stehen am Boden abgesetzt, so kocht man die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde über einer nicht zu grossen freien Flamme. Der sonst aus grösseren schwammartigen Stücken bestehende Niederschlag wird durch das Kochen in eine grobe Pulvermasse verwandelt, welche sich gut absetzt und auswaschen lässt.

Alles Uebrige geschieht wie früher.

Die Bestimmung des Zinkes konnte, ebenso wie bei Magnesium, ohne Berücksichtigung des überschüssigen Hydrazinsulfates ausgeführt werden. Das wasserklare Filtrat wurde hierzu auf dem Wasserbade auf ungefähr 150 ccm eingeengt, dann in der Kälte durch directen Zusatz von Natriumcarbonat neutralisirt und schliesslich das Zink mit einem geringen Ueberschuss von Sodalösung als Carbonat ausgefällt. Nach zehn Minuten langem Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag nach dem Absetzen abfiltrirt, mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet u. s. f. Die Zinkfiltrate dürfen mit Ammoniumsulfid keine Trübungen mehr zeigen und die geblühten Zinkfällungen nicht dunkel gefärbt sein.

I. Analyse: 0.3910 g Pd + 0.6314 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 1.0224 g : 0.3902 g Pd = 38.16 pCt. Pd (Theorie 38.24) und 0.1778 g ZnO = 17.39 pCt. (Theorie 17.40).

II. Analyse: 0.4402 g Pd + 0.8180 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 1.2582 g : 0.4395 g Pd = 34.99 pCt. (Theorie 34.99) und 0.2313 g ZnO = 18.38 pCt. (Theorie 18.33).

V. Trennung von Palladium und Eisen.

Bei dieser Trennung kamen Palladiummetall und Ferrosulfat zur Verwendung.

Die Lösung des Palladiumchlorürs wurde wie üblich dargestellt. Da Eisenoxydulsulfat Palladium aus seinen Lösungen ebenfalls aus-

scheiden kann, so oxydirten wir zuvor die Eisensalzlösung mit Bromwasser und verjagten nachträglich das überschüssige Brom. Sollte in der Flüssigkeit durch Bildung basischer Salze eine geringe Trübung entstehen, so ist dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure entfernbar. Die gelbe Lösung des Ferrisalzes wird mit der Palladiumchlorürlösung vereinigt und nunmehr auf ein Volumen von 150 cem verdünnt.

Die Trennung der beiden Elemente wurde auch hier in Siedehitze mit 0.5—0.75 g Hydrazinsulfat ausgeführt. Nachdem die Abscheidung des Palladiums erfolgt ist, kocht man noch 10—15 Minuten über einer nicht zu grossen Flamme und lässt auf dem Wasserbade kurze Zeit absitzen. Der Niederschlag wird warm im Röhrchen gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und in bekannter Weise weiter behandelt.

Die Bestimmung des Eisens konnte hier nicht direct ohne eine vorangegangene Zerstörung des überschüssigen Hydrazins durch die Salpetersäurebehandlung vollzogen werden.

Die Trennung des Palladiums von Eisen liess sich ebenfalls wie die von Zink etc. mühelos und völlig genau bewerkstelligen.

I. Analyse: 0.3660 g Pd + 0.6182 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 0.9842 g: 0.3664 g Pd = 37.22 pCt. (Theorie 37.19) und 0.1770 g Fe_2O_3 = 17.98 pCt. (Theorie 18.08).

II. Analyse: 0.4030 g Pd + 0.6155 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 1.0181 g: 0.4024 g Pd = 39.52 pCt. (Theorie 39.58) und 0.1761 g Fe_2O_3 = 17.30 pCt. (Theorie 17.39).

Heidelberg, Mai 1904, Universitätslaboratorium.

334. P. Jannasch und W. Bettges: Ueber die Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram durch Hydrazin und die Bestimmung der letzteren beiden Metalle.

[IV. Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 20. Mai 1904.)

I. Die Trennung des Quecksilbers von Molybdän.

Zu diesen Trennungen wurden Quecksilberchlorid und Molybdänsäureanhydrid angewandt.

Bei den Voruntersuchungen bezüglich des Verhaltens von Molybdänsalzen in ammoniakalischer und ätzalkalischer Lösung gegen Hydrazin machten wir zunächst die Wahrnehmung, dass hierbei besonders in ätzalkalischer Lösung beim Kochen und nach längerem Stehen

¹⁾ Siehe die Litteratur bei der voranstehenden Abhandlung Nr. III.