

366. P. Jannasch und L. Rostosky: Ueber die Trennung des Palladiums in mineralsaurer Lösung durch Hydrazin.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juni 1904.)

Bekanntlich ist es das Gebiet der organischen Chemie, auf welchem sich in der Hauptsache die Arbeiten mit und über Hydrazin seit seiner Entdeckung bewegt haben, obwohl Curtius schon im Jahre 1888 auf die grosse Bedeutung, welche das Hydrazin auch auf anorganischem Gebiete erlangen würde, aufmerksam gemacht hat.

Nachdem schon damals für verschiedene Elemente nachgewiesen worden war, dass sich das Hydrazin zur quantitativen Bestimmung derselben in hervorragender Weise eigne, führte der Eine von uns im Jahre 1898 die Salze des Hydrazins als Reagens für quantitative Trennungen in die analytische Chemie ein und hat seitdem in einer Reihe von Arbeiten<sup>1)</sup> die besten Erfolge damit erzielt.

Die von uns bei der nachstehenden Arbeit in Betracht gezogenen Metalle waren das Calcium, Strontium, Baryum, Aluminium, Mangan, Chrom, Uran, Molybdän, Wolfram, Cadmium, Kobalt, Nickel, Blei, Wismuth, Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Silber und Platin.

Zu positiven Resultaten gelangten wir bei den Trennungen des Palladiums von Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Cd, Cr, Mo, Wo, U, Co, Ni, As, Sb und Sn, dagegen lieferten Pb, Bi, Cu, Hg, Ag und Pt nur negative Resultate, was mit der von Neumann und Anderen aufgestellten Theorie der elektrischen Spannungsreihe in gutem Einklang steht.

Bei unseren Untersuchungen machten wir nämlich bald die auffällige Beobachtung, dass Metalle wie Quecksilber, Kupfer, Silber und andere, die in saurer Lösung durch Hydrazinsalze nicht gefällt werden, bei Gegenwart von Palladium zum Theil sogar quantitativ ausfielen. Wir führen diese Erscheinung auf den katalytisch aus dem überschüssigen Hydrazin entstandenen Wasserstoff<sup>2)</sup> zurück, der bekanntlich als Palladiumwasserstoff aus Sublimatlösung metallisches Quecksilber auszufällen vermag<sup>3)</sup>.

Da das Reductionspotential des Hydrazins noch nicht näher bekannt ist, so lassen sich theoretisch hierüber keine genauen Voraus-

<sup>1)</sup> cf. Diese Berichte 37, 1980, 2210 u. 2219 [1904].

<sup>2)</sup> Tanatar, Zeitschr. für physikal. Chem. 41, 537—551, weist nach, dass das durch Platinmohr katalytisch aus Hydrazin entstandene Gas bis zu 60 pCt. Wasserstoff enthält.

<sup>3)</sup> H. Schiff, diese Berichte 18, 1727 [1885].

sagungen anstellen. Dagegen ist das Potential des aus dem Hydrazin entstandenen Wasserstoffes mit Sicherheit gemessen worden<sup>1)</sup>, und wir können deshalb aus der Spannungsreihe der Metalle mit einiger Gewissheit vorhersagen, welche Metalle durch den secundär entwickelten Wasserstoff in Gegenwart des katalysirenden Palladiums reducirt werden und welche nicht, mit anderen Worten, wo eine quantitative Trennung möglich ist und wo nicht.

Mit einer einzigen Ausnahme trifft nun die Theorie mit der von uns gemachten praktischen Erfahrung da überein, wo das Potential des betreffenden Metalles exact bestimmbar war.

Bei Arsen, Antimon und Zinn bietet die Definition der Elektrode für die elektromotorische Kraftbestimmung Schwierigkeiten wegen des undefinirten und häufig verschiedenen Zustandes der Lösung dieser Metalle, sodass man die von Neumann und Anderen gemessenen elektromotorischen Kräfte dieser Metalle nicht ohne weiteres als Maass ihrer Fällbarkeit in der von uns benutzten Lösung ansehen darf, während sich der Vergleich bei anderen Metallen mit gut definirter elektromotorischer Kraft wie gesagt durchaus bewährte. Bei genannten drei Metallen (As, Sb und Sn) gelang es uns nicht, unter den für die anderen Metalle allgemein geltenden Bedingungen eine Trennung von Palladium mit Hydrazin zu erreichen. Erst nachdem wir die Verhältnisse in der Lösung dieser Metalle durch qualitative Zusätze und hierdurch die Fällbarkeit derselben mittels Wasserstoff stark veränderten, gelang es, eine quantitative Trennung auszuführen.

Bei Antimon wurde z. B. Citronensäure zugesetzt, wodurch das Potential des Antimons nach der modernen Theorie der galvanischen Kette infolge des Ueberganges der Antimonionen in complexe Ionen so weit in die Höhe rückt, dass es unedler als Wasserstoff und daher nicht durch diesen fällbar wird. Die einzige Ausnahme, wo die Theorie mit der Erfahrung zunächst nicht übereinstimmt, bildet die Trennung des Palladiums von Blei.

Das Blei steht aber in der Spannungsreihe dem Wasserstoff direct benachbart, zeigt also eine sehr geringe Potentialdifferenz von diesem. Da aber die Spannung der Metalle und des Wasserstoffes, wie aus der Nernst'schen Formel ersichtlich, von der Concentration der Ionen im Elektrolyten abhängt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei Veränderung der Concentrationsverhältnisse zwischen Säure und Metallsalz eine Umkehrung der Kette erfolgt und sich somit doch Palladium von Blei durch Hydrazinsalz trennen lässt. So wird z. B. in stark silberhaltiger Lösung wie Silbernitrat das Silber vom Wasser-

<sup>1)</sup> Nach Neumann, Smale, Wilsmore und Anderen

stoff verdrängt, dagegen in silberarmer Lösung wie saure gesättigte Jodsilberlösung umgekehrt Wasserstoff durch Silber<sup>1)</sup>).

Man müsste also die Reductionswirkung des Wasserstoffes gegenüber Blei verkleinern, mit anderen Worten, die Concentration der entgegenwirkenden Wasserstoffionen erhöhen, was z. B. durch Zusatz von Säure zu erreichen wäre, bezw. die Concentrationen der Bleiionen vermindern.

Die auf obiger theoretischen Grundlage angestellten Trennungsversuche des Palladiums von Blei führten jedoch bis jetzt zu negativen Resultaten, weshalb wir diese Untersuchungen fortzusetzen gedenken.

Im Laufe unserer Untersuchung haben sich bei den Trennungsversuchen des Palladiums von den verschiedenen Metallen Uebereinstimmungen ergeben, die uns veranlassten, diese Trennungen in einzelne Gruppen zusammenzustellen, um die Uebersicht über die analytisch positiven und negativen Ergebnisse zu erleichtern.

Reines Palladium stellten wir uns aus Palladosamminchlorid<sup>2)</sup> her, welches ein Metall lieferte, das, nach der Hydrazin-Methode analysirt, im Mittel 99.97 pCt. Pd enthielt.

## I. Gruppe.

*Trennungen des Palladiums von Aluminium, Chrom, Uran, Molybdän und Wolfram.*

### 1. Palladium von Aluminium.

Die Vorversuche ergaben, dass die Aluminiumverbindungen durch Hydrazinsalze in salzsaurer Lösung nicht gefällt werden.

Die Ausführung der Trennung geschah in der folgenden Art:

Zunächst wurde das dazu erforderliche Palladium oder Metall abgewogen, in einem Becherglase durch Königswasser in Lösung gebracht, zur Trockne eingedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen und in ca. 300 ccm Wasser gelöst. Der Zusatz von Salzsäure ist erforderlich, da es kaum gelingt, mit Wasser allein eine klare Lösung des rothbraunen, trocknen Palladiumchlorürs zu erzielen. Bei den ersten Analysen hatten wir mehrmals mit Salzsäure zur Trockne eingedampft, um die gleichzeitig vorhandene Salpetersäure vollständig zu verjagen; im Laufe der Untersuchungen stellte sich aber heraus, dass ein geringer Rest derselben die Bestimmung nicht beeinflusst. Nun wurde die wässrige Lösung von Alaun mit der des Palladiumchlorürs vermischt, das Ganze bis fast zum Sieden erhitzt

<sup>1)</sup> Danneel, Zeitschr. für physikal. Chem. 33, 415 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2212 [1904].

und mit ca. 30 ccm einer heissen Hydrazinsulfatlösung<sup>1)</sup> versetzt. Unter heftiger Stickstoffentwicklung trat die Reduction des Palladiumsalzes ein. Der Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von metallischem Palladium mit niederen Oxyden desselben besteht, ballt sich nach kurzer Zeit auf dem Wasserbade zu schwammigen, schwarzen Flocken zusammen. Dieselben lassen sich leicht in dem durch Jannasch und Bettges empfohlenen Asbeströhrchen unter Benutzung der Saugpumpe abfiltriren<sup>2)</sup>.

Es ist von grossem Vortheil, die Hydrazinlösung immer möglichst heiss zuzusetzen, da dieser Umstand die Bildung des flockigen Niederschlages und dadurch das Abfiltriren vortheilhaft beeinflusst. Im weiteren Verlauf der Trennung wurde das gefällte Palladium mit heissem Wasser ausgewaschen, im Trockenschranke bei 110–120° getrocknet und im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt, um es so zu wägen. Im Filtrat wurde das Aluminium in bekannter Weise mit Ammoniak gefällt und als Thonerde gewogen. Die Fällung des Aluminiums wird durch das gleichzeitig vorhandene Hydrazinsulfat nicht gestört.

I. Analyse: 0.3889 g Pd + 0.3500 g AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O = 0.7389 g: 0.3888 g Pd = 52.62 pCt. (Theorie 52.63) und 0.0392 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.31 pCt. (Theorie 5.10).

II. Analyse: 0.3255 g Pd + 0.7410 g AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O = 1.0665 g: 0.3259 g Pd = 30.56 pCt. (Theorie 30.52) und 0.0814 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7.63 pCt. (Theorie 7.48).

## 2. Palladium von Chrom.

Die chromsauren Salze werden wie bekannt in saurer Lösung von Hydrazin zu Chromsalzen reducirt, erkenntlich an dem Farbumschlag von gelbroth in grün. Eine Fällung tritt nur in alkalischer Lösung ein<sup>3)</sup>.

Die quantitative Trennung wurde analog der des Aluminiums ausgeführt, als Chromverbindung Kaliumpyrochromat abgewogen und in ca. 50 ccm Wasser gelöst.

Die nach der Fällung des Palladiums überstehende Flüssigkeit hat eine rein grüne Farbe. Im Filtrat kann das Chrom direct durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak bei Kochhitze ausgefällt werden, da das Hydrazin in gleicher Weise wirkt wie das Hydroxylamin<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Lösung war eine in der Kälte gesättigte.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2213 [1904].

<sup>3)</sup> Curtius, Jay und Schrader, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 43 und 50, 321.

<sup>4)</sup> Prakt. Leitf. der Gew.-Anal. von P. Jannasch, II. Aufl., S. 30.

I. Analyse: 0.5171 g Pd + 0.4882 g  $K_2Cr_2O_7$  = 1.0053 g; 0.5159 g Pd = 51.32 pCt. (Theorie 51.44) und 0.2551 g  $Cr_2O_3$  = 25.38 pCt. (Theorie 25.10),

II. Analyse: 0.3392 g Pd + 0.2904 g  $K_2Cr_2O_7$  = 0.6296 g; 0.3390 g Pd = 53.84 pCt. (Theorie 53.88) und 0.1516 g  $Cr_2O_3$  = 24.08 pCt. (Theorie 23.84).

### 3. Palladium von Uran.

Wegen des wechselnden Wassergehaltes des Urannitrates, welches wir zur Trennung von Palladium verwandten, wurde zuerst dieses Salz für sich analysirt und damit festgestellt, dass die Zusammensetzung genau auf die Formel  $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$  stimmt.

[0.4342 g  $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ : 0.2431 g  $U_3O_8$  (Theorie 0.2432 g).]

Die Trennung vollzog sich nach dem bei Aluminium angegebenen Schema ohne Schwierigkeit. Nach vollendeter Reduction und ca. zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade hatte sich alles Palladium am Boden des Becherglases zusammengeballt. Die überstehende klare Flüssigkeit zeigte eine grüngelbe Farbe. Das Uran wurde im Filtrat mit Ammoniak gefällt, als Uranoxyduloxyd,  $U_3O_8$ , gewogen und schliesslich zur Controlle im Wasserstoffstrom zu Uranoxydul reducirt (s. a. a. O. 162).

I. Analyse: 0.4005 g Pd + 0.2758 g  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  = 0.6763 g; 0.4002 g Pd = 59.18 pCt. (Theorie 59.22) und 0.1545 g  $U_3O_8$  = 22.84 pCt. (Theorie 22.84).

II. Analyse: 0.2998 g Pd + 0.3217 g  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  = 0.6215 g; 0.2994 g Pd = 48.17 pCt. (Theorie 48.24) und 0.1797 g  $U_3O_8$  = 28.91 pCt. (Theorie 29.00).

### 4. Palladium von Molybdän.

Auch hier war der Verlauf der Trennung im Princip derselbe wie bei Aluminium und Chrom. Zur Anwendung gelangte Molybdäntrioxyd, welches wir durch starkes Ammoniak in wenig Wasser und unter Zusatz von 1 ccm Natronlauge lösten. Nun wurde mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure schwach sauer gemacht, das Ganze mit der Palladiumlösung vermischt und auf ca. 300 ccm verdünnt. Nachdem das Palladium wie früher in der Siedehitze gefällt worden war und sich der Niederschlag abgesetzt hatte, erschien die überstehende Flüssigkeit tief smaragdgrün. In einem zweiten Falle, in dem die Reduction mit Hydrazinsalz bei etwas geringerer Temperatur geschah, entstand zuerst ein gelber Niederschlag. Dieser ist ein Palladiumhydrazindoppelsalz, wie schon frühere Untersuchungen ergaben<sup>1)</sup>.

Das gelbe Salz zersetzt sich durch weiteres Erhitzen unter Stickstoffentwicklung allmählich, und nachdem sich das gebildete Palladium abgesetzt hatte, erschien die überstehende Flüssigkeit intensiv blau gefärbt. Der Unterschied in der Farbe steht im Zusammenhange mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2214 [1904].

der Heftigkeit der Reduction. Die Reihenfolge der Farbenerscheinung bei der Reduction der Molybdänsäure ist: »blau, grün, braunroth und braun«. Im obigen zweiten Falle ging die Reduction langsam vor sich und erreichte nur die blaugefärbte Stufe, welches auf ein Reductionsproduct von der Zusammensetzung  $\text{Mo}_3\text{O}_8$  hindeutet. Im ersten Falle war die Stickstoffentwicklung sehr heftig, sodass die Reduction bis zu der grünen Modification vorschritt. Alle diese Erscheinungen hatten keinen Einfluss auf die weitere Bestimmung des Molybdäns. Letzteres wurde aus dem Filtrat durch Vermischen mit Ammoniak, Schwefelammonium und Zusatz von Salzsäure als Trisulfid abgeschieden, dieses im Luftbade und Sauerstoffstrom in Trioxyd verwandelt und als solches gewogen. Es empfiehlt sich, das Filtrat vor der Molybdänfällung stark einzudampfen.

I. Analyse: 0.2524 g Pd + 0.2230 g  $\text{MoO}_3$  = 0.4754 g: 0.2524 g Pd = 53.09 pCt. (Theorie 53.09) und 0.2225 g  $\text{MoO}_3$  = 46.80 pCt. (Theorie 46.91).

II. Analyse: 0.2243 g Pd + 0.2015 g  $\text{MoO}_3$  = 0.4258 g: 0.2234 g Pd = 52.47 pCt. (Theorie 52.68) und 0.2007 g  $\text{MoO}_3$  = 47.13 pCt. (Theorie 47.32).

### 5. Palladium von Wolfram.

Diese Trennung zeigt insofern Analogie mit der des Palladiums von Molybdän, als auch hier bei mehreren Versuchen unter sich verschiedene Erscheinungen zu Tage traten, die aber auf die Resultate keinen Einfluss ausübten. Um zu verhindern, dass sich aus dem wolframsauren Salz durch Säure Wolframtrioxyd ausschied, wurden zu dem in Wasser gelösten wolframsauren Natrium 2 g Weinsäure hinzugefügt. Das auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene, zur Trockne eingedampfte Palladiumchlorür wurde hier mit 3 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Dieser vermehrte Säurezusatz bedingte, dass die Lösung nach dem Vermischen mit Wolframsalzlösung und Verdünnen klar blieb. In einem anderen Falle nämlich, wo zum Palladiumsalz nur 1 ccm Salzsäure hinzugegeben worden war, schied sich nach der Vermischung mit der Wolframlösung ein prachtvoll rosa gefärbtes, flockiges Salz ab, welches trotz starker Verdünnung und Kochen nicht in Lösung ging, sondern erst nach Zusatz von 2 ccm concentrirter Salzsäure. Die Flüssigkeit zeigte hierauf aber nicht wie gewöhnlich die rothbraune Farbe des Palladiumchlorürs, sondern war vollständig farblos. Nachdem beide Lösungen auf ein Volumen von ca. 300 ccm gebracht worden waren, wurde wie sonst mit Hydrazinsulfat reducirt. Besonders markant war der Reductionsvorgang in der farblosen Lösung zu beobachten, denn einige Secunden nach Zusatz des Hydrazins trat ein momentaner Umschlag von farblos in tiefschwarz ein. Nach ca. einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade hatte sich der Niederschlag abgesetzt, und die überstehende Flüssigkeit erschien

farblos. Das Wolframtrioxyd scheint also in saurer Lösung überhaupt keine Reduction zu erleiden. Das nächstniedere Oxyd des Wolframs ist  $W_2O_5$ , welches eine blaue Lösung giebt. Diese Reductionsstufe erhielten offenbar Curtius und Schrader<sup>1)</sup>, sowie E. Ebler<sup>2)</sup> mit Hydrazinsalzen bezw. Hydrazinhydrat in alkalischer Lösung. Die Bestimmung des Wolframs im Filtrat bot verschiedentliche Schwierigkeiten. Vor einiger Zeit haben Jannasch und Bettges<sup>3)</sup> eine einwandfreie Methode zur Bestimmung des Wolframs in einfachen Wolframatenn mittels Salzsäure unter Zusatz von Hydrazinchlorhydrat aufgefunden. Der bei meiner Trennung vorliegende Zusatz von Weinsäure wirkt aber auf die Vollständigkeit der Ausfällung hindernd ein. Die besten Resultate bei der Bestimmung des Wolframs erhielten wir hier auf folgende Weise: Das Filtrat wurde unter Zusatz von 20 ccm concentrirter Salzsäure auf ein kleines Volumen eingedampft, verdünnt, die abgeschiedene Wolframsäure abfiltrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Nun wurde in einer kleinen Porzellanschale vollständig zur Trockne eingedampft, dann die Weinsäure durch Erhitzen bis zur Verkohlung zersetzt, das Ganze mit concentrirtem Ammoniak mehrmals gründlich ausgelaugt, abfiltrirt und in dem gelbgefärbten Filtrat das Wolfram mit der von F. Kehrman<sup>4)</sup> vorgeschlagenen Chinolinlösung gefällt. Dieser Niederschlag wurde mit der zuerst abgesetzten Menge zusammen geglüht und gewogen.

I. Analyse: 0.2551 g Pd + 0.3518 g  $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$  = 0.6069 g; = 0.2549 g Pd = 42.00 pCt. (Theorie 42.03) und 0.2451 g  $WO_3$  = 40.38 pCt. (Theorie 40.76).

II. Analyse: 0.2185 g Pd + 0.2306 g  $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$  = 0.4491 g; = 0.2187 g Pd = 48.70 pCt. (Theorie 48.65) und 0.1607 g  $WO_3$  = 35.78 pCt. (Theorie 36.11).

## II. Gruppe.

### *Trennungen des Palladiums von den Erdalkalien.*

In der Hauptsache war der Trennungsgang derselbe wie bei der ersten Gruppe, doch wurde hier wegen der Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Erdalkalien kein Hydrazinsulfat, sondern Hydrazinchlorhydrat als Reduktionsmittel angewandt, während bei Calciumsalzen auch eine quantitative Trennung von dem Palladium auch mit Hydrazinsulfat in sehr verdünnter Lösung durchführbar ist.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 321.

<sup>2)</sup> Dissertation S. 30. (Heidelberg 1902.).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 1980 [1904].

<sup>4)</sup> F. Kehrman, Zeitschr. für angew. Chem. 4, 142 [1893].

Für die Darstellung des reinen Dichlorhydrats ( $N_2H_4 \cdot 2HCl$ ) aus Hydrazinsulfat sind zwei Methoden zu empfehlen.

Bei der einen wird aus der Lösung des Sulfates durch Zutropfenlassen und Schütteln mit Benzaldehyd Benzalazin abgeschieden und dieses mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Nun wird das Benzalazin mit Salzsäure zersetzt, der Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben und die im Destillirkolben zurückbleibende Lösung des Hydrazinchlorhydrats eingedampft. Die Krystalle werden wieder gelöst und nach Abscheidung mit Salzsäuregas, Abfiltriren und Auswaschen durch concentrirte Salzsäure gereinigt. Nach dem zweiten Verfahren wird zuerst aus dem Hydrazinsulfat durch Destillation mit Aetzkali in bekannter Weise Hydrazinhydrat gewonnen und in dieses Salzsäuregas eingeleitet, wodurch sich sehr bald das reine Dichlorhydrat abscheidet. Die erste Methode erfordert mehr Zeit und Arbeit, hat aber den Vorzug, weniger kostspielig zu sein, da bei ihr die ziemlich beträchtliche Menge Kalipulver wegfällt.

### 1. Palladium von Calcium.

Zur Verwendung gelangte isländischer Doppelspath. Derselbe wurde in Salzsäure gelöst und mit der auf dem früheren Wegen hergestellten und auf ca. 250 ccm verdünnten Lösung des Palladiumchlorürs gemischt. Nun erfolgte bei annähernder Siedetemperatur die Ausfällung des Palladiums durch Zusatz einer ebenfalls heißen Lösung von 10 ccm Hydrazinchlorhydrat (1 : 30). Die Reduction des Palladiumchlorürs ging auch hier unter heftiger Stickstoffentwicklung vor sich. Nach etwa zwei Stunden hatte sich der Niederschlag auf dem Wasserbade vollständig abgesetzt; er wurde abfiltrirt, wie sonst behandelt und gewogen. Die Fällung des Calciums konnte auch hier direct im Filtrat als Oxalat geschehen, da das überschüssige Hydrazinchlorhydrat keinen nachtheiligen Einfluss auf die Bestimmung des Calciums ausübt.

I. Analyse:  $0.2983 \text{ g Pd} + 0.2545 \text{ g CaCO}_3 = 0.5528 \text{ g} : 0.2979 \text{ g Pd} = 53.89 \text{ pCt. (Theorie 53.96)}$  und  $0.1430 \text{ g CaO} = 25.87 \text{ pCt. (Theorie 25.78)}$ .

II. Analyse:  $0.1630 \text{ g Pd} + 0.3209 \text{ g CaCO}_3 = 0.4839 \text{ g} : 0.1632 \text{ g Pd} = 33.73 \text{ pCt. (Theorie 33.68)}$  und  $0.1805 \text{ g CaO} = 37.30 \text{ pCt. (Theorie 37.14)}$ .

### 2. Palladium von Strontium.

Der Weg, der zu den nachfolgenden Analysenresultaten führte, war ganz analog dem bei Calcium beschriebenen.

Analyse:  $0.3010 \text{ g Pd} + 0.3088 \text{ g SrCO}_3 = 0.6098 \text{ g} = 0.3008 \text{ g Pd} = 49.33 \text{ pCt. (Theorie 49.36)}$  und  $0.3821 \text{ g SrSO}_4 = 29.89 \text{ pCt. Sr (Theorie 30.06)}$ .



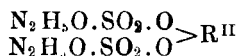
## 3. Palladium von Baryum.

Analyse: 0.2594 g Pd + 0.3012 g BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O = 0.5606 g = 0.2594 g Pd = 46.27 pCt. (Theorie 46.27) und 0.2879 g BaSO<sub>4</sub> = 30.23 pCt. Ba (Theorie 30.22).

## III. Gruppe.

*Trennungen des Palladiums von Mangan, Nickel, Kobalt,  
Cadmium und Kupfer.*

Die Zusammenstellung dieser Metalle<sup>1)</sup> in eine Gruppe beruht darauf, dass ihre Sulfate mit Hydrazinsulfat schwerlösliche Doppelsalze vom Typus



bilden.<sup>2)</sup>

Es war naheliegend, dass die Schwerlöslichkeit dieser Doppelsulfate bei den Trennungen mit schwefelsaurem Hydrazin Störungen verursachen würde. Um aber das Hydrazinchlorhydrat, welches erst aus dem käuflichen Sulfat hergestellt werden muss, thunlichst zu vermeiden, untersuchten wir, bei welchen von diesen Metallen die Trennung unter Anwendung von Hydrazinsulfatlösung ohne Abänderung der Methode möglich war, und fanden, dass bei Mangan und Cadmium<sup>3)</sup> die Trennung ohne weiteres glatt von statten ging; bei Nickel und Kobalt<sup>4)</sup> ist nur eine grössere Verdünnung der Lösung und besonders sorgfältiges Auswaschen des Palladiumniederschlages mit heissem Wasser rathsam; sogar bei Kupfer scheiterte die Trennung nicht an der Schwerlöslichkeit des Doppelsulfates,<sup>5)</sup> sondern an anderen Hindernissen, welche später besprochen werden.

## 1. Palladium von Mangan.

Eine genau abgewogene Menge des Salzes Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O wurde in ca. 20 ccm Wasser gelöst, zu der auf die oben beschriebene Weise hergestellten Palladiumchlorürlösung hinzugefügt und darauf die Gesamtlösung wie früher mit Hydrazinsulfat der Reduction unterzogen. Das Volumen der Lösung betrug vor der Reduction circa 300 ccm. Bei dieser Verdünnung wird die Fällung des Diammonium-Mangan-

<sup>1)</sup> Hierher gehören noch Zink und Eisen, deren Trennung von Palladium schon früher durch Jannasch und Bettges untersucht worden ist. Diese Berichte 37, 2218 [1904].

<sup>2)</sup> Curtius und Schrader, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 322—331.

<sup>3)</sup> Mangan- und Cadmium-Sulfat: Löslichkeit 1:60 und 1:202.

<sup>4)</sup> Nickel- und Kobalt-Doppelsulfat: Löslichkeit: 1:275 und 1:305.

<sup>5)</sup> Kupfer-Hydrazin-Doppelsulfat: Löslichkeit 1:1148.

Sulfates vermieden. Immerhin ist es anzurathen, das Palladium möglichst bald abzufiltriren und den Niederschlag nicht länger als eine halbe Stunde auf dem Wasserbade absitzen zu lassen <sup>1)</sup>.

Das Mangan wurde im Filtrat nach den von Jannasch <sup>2)</sup> angegebenen Grundlagen durch Wasserstoffsperoxyd herausgefällt.

I. Analyse: 0.4292 g Pd + 0.7404 g  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 1.1696$  g: 0.4282 g Pd = 36.61 pCt. (Theorie 36.70) und 0.1469 g  $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 11.68$  pCt.  $\text{MnO}$  (Theorie 11.48).

II. Analyse: 0.4342 g Pd + 0.7322 g  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 1.1664$  g: 0.4341 g Pd = 37.22 pCt. (Theorie 37.23) und 0.1442 g  $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 11.50$  pCt.  $\text{MnO}$  (Theorie 11.39).

## 2. Palladium von Nickel.

Die Trennung erfolgte genau wie bei Mangan mit einer geringen Aenderung, die darin bestand, dass die Gesamtlösung hier auf circa 400 ccm zu verdünnen ist.

Das Nickel wurde im Filtrat mit Natron und Wasserstoffsperoxyd gefällt und nach der Reduction im Wasserstoffstrome als Metall gewogen.

Da durch das zur Fällung des Nickels verwandte Aetznatron Hydrazinhydrat frei wird, sollte sich theoretisch mit Nickelsulfat das von Curtius und Schrader <sup>3)</sup> beschriebene »hellrothviolette Nickelsulfatdiamid« ( $\text{NiSO}_4 \cdot 3 \text{N}_2\text{H}_4$ ) abscheiden. Einmal glaubten wir auch, unter dem gefällten Metallhydroxyd diesen Niederschlag an der Farbe zu erkennen. Für die weitere Bestimmung des Nickels war dies jedoch nicht von Belang, da sich das Nickelsulfatdiamid beim Glühen ohne Heftigkeit zersetzt, wie Versuche mit diesem im hiesigen Laboratorium dargestellten Salze ergaben <sup>4)</sup>.

I. Analyse: 0.6077 g Pd + 0.3743 g  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 0.9820$  g: 0.6082 g Pd = 61.94 pCt. (Theorie 61.88) und 0.0571 g Ni = 5.81 pCt. (Theorie 5.66).

II. Analyse: 0.5156 g Pd + 0.3583 g  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 0.8739$  g: 0.5154 g Pd = 58.98 pCt. (Theorie 59.00) und 0.0536 g Ni = 6.13 pCt. (Theorie 6.09).

## 3. Palladium von Kobalt.

Diese Trennung verläuft in allen ihren Einzelheiten vollkommen analog der vorhergehenden, nur fällt aus dem Palladiumfiltrat mit Natron und Wasserstoffsperoxyd das Kobalt nicht in der Form des Hydroxydes, sondern als dunkles Hyperoxydhydrat aus.

<sup>1)</sup> Die Ammoniumdoppelsulfate geben mit Hydrazinsulfat die gleichen, von Curtius und Schrader beschriebenen, schwerlöslichen Doppelsalze.

<sup>2)</sup> Prakt. Leitf. der Gew.-Anal. II. Aufl., S. 31 und 52.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 50, 343. <sup>4)</sup> H. Franzen.

I. Analyse: 0.4749 g Pd + 0.5820 g  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1.0569$  g; 0.4742 g Pd = 44.87 pCt. (Theorie 44.93) und 0.0887 g Co = 8.39 pCt (Theorie 8.22).

II. Analyse: 0.4507 g Pd + 0.2665 g  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.7172$  g; 0.4504 g Pd = 62.80 pCt. (Theorie 62.84) und 0.0407 g Co = 5.67 pCt. (Theorie 5.55).

#### 4. Palladium von Cadmium.

Wegen des wechselnden Wassergehaltes des Cadmiumsulfates wurde das uns zur Verfügung stehende Präparat einer besonderen Analyse unterworfen.

I. Analyse: 0.3824 g  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ : 0.2187 g CdS = 50.81 pCt. CdO (Theorie 49.99), was einer Differenz von 0.82 pCt. entspricht.

II. Analyse: 0.5310 g  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ : 0.3039 g CdS = 50.84 pCt. CdO (Theorie 49.99), d. h. eine Differenz von 0.85 pCt., sodass das Mittel aus Differenz I und II = +0.835 pCt. CdO beträgt.

Die Trennung selbst erfolgte dann wie bei der des Palladiums von Mangan.

Das Cadmium wurde im Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das überschüssige Hydrazinsulfat übte hierbei keinen nachtheiligen Einfluss auf die Bestimmung als CdS aus, was bei der Abscheidung des Cadmiums durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nicht der Fall zu sein schien.

I. Analyse: 0.5321 g Pd + 0.3964 g  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O} = 0.9285$  g: 0.5308 g Pd = 57.17 pCt. (Theorie 57.31) und 0.2290 g CdS = 21.55 pCt. CdO (corrigirt; Theorie 21.34).

II. Analyse: 0.3234 g Pd + 0.2702 g  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O} = 0.5936$  g: 0.3244 g Pd = 54.65 pCt. (Theorie 54.48) und 0.1552 g CdS = 22.85 pCt. CdO (corrigirt; Theorie 22.76).

#### 5. Palladium von Kupfer.

Die Vorversuche mit Kupfer allein ergaben, dass die Bildung des Diammoniumkupfersulfates trotz seiner Schwerlöslichkeit durch starke Verdünnung und schnelles Abfiltriren der stets heiss zu haltenden Lösung vermieden werden kann.

Hydrazinsulfat war besser verwendbar als das Dichlorhydrat, da sich mit diesem leicht Kupferchlorür <sup>1)</sup> abschied, welches erst durch Kochen und Zusatz von so viel Säure wieder in Lösung ging, dass das Palladium selbst mit einem grossen Ueberschuss von Hydrazin nicht mehr herausfiel. Wurde diese stark saure Lösung nun mit Natriumacetat, Ammoniumoxalat etc. abgestumpft, so stellte es sich heraus, dass immer eine beträchtliche Menge Kupfer mitfiel. Zusätze von

<sup>1)</sup> Curtius und Jay, Journ. für prakt. Chem. [2], 39, 43.

Citronensäure, Weinsäure und ähnlichen Substanzen, die bekanntlich die Fällung vieler anorganischer Salze verhindern, blieben erfolglos.

Befand sich unter möglichst gleichen Bedingungen nur Kupfer in der Lösung, so wurde es selbst nach stundenlangem Erwärmen mit Hydrazinsalz nicht abgeschieden. Die Ursache für das Mitfallen des Kupfers konnte also nur in dem Zusatz des Palladiums liegen.

Zu gleicher Zeit sind auch von Jannasch und O. von Mayer im hiesigen Laboratorium Trennungen des Kupfers und Goldes mit Hydrazinsalzen in saurer Lösung ausgearbeitet worden<sup>1)</sup>, welche zu positiven Resultaten führten. Bei uns lagen vollkommen analoge Versuche mit Kupfer und Palladium vor. Hierbei wurde die aus der Benutzung von Königswasser als Metalllösungsmittel stammende Salpetersäure nicht, wie wir es stets gethan hatten, vollständig verjagt.

Die Ergebnisse zeigten aber trotzdem, dass ein Mal 66.06 pCt., ein zweites Mal 36.52 pCt. Kupfer mitfiel. Im ersten Falle liessen wir den Niederschlag zwei Stunden lang auf dem Wasserbade absetzen, im letzteren wurde sofort abfiltrirt. Es scheint also die Reduction des Kupfers davon abzuhängen, wie lange man die Kupferlösung über dem Palladiumniederschlag stehen lässt, was sich schon daran deutlich zu erkennen giebt, dass sich die anfangs grüne Lösung auf dem Wasserbade im Verlauf von zwei Stunden entfärbt.

Alle diese Erfahrungen stimmen genau mit den später bei Quecksilber gemachten Beobachtungen überein und können als Belege für die dort und in der Einleitung versuchte theoretische Erklärung gelten.

Die Analysen mit Hydrazinacetat ergaben noch ungünstigere Resultate, da hier zwischen 60.8 und 79.1 pCt. des angewandten Kupfers bei dem Palladium blieben.

Zuletzt sei noch auf einen Versuch aufmerksam gemacht, den wir mit Hydrazinchlorhydrat in der Kälte anstellten.

Diese Grundlage scheint geeignet zu sein, quantitative Trennungen des Palladiums von Kupfer und anderen Metallen zu erzielen, und zwar unter den folgenden Verhältnissen:

0.2100 g Palladium und 0.2834 g Kupfer wurden in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft, mit einigen ccm verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit 100 ccm eines Gemisches von Alkohol und Wasser (2:1) versetzt. Nun fügten wir unter Eiskühlung 5 ccm Hydrazinchlorhydratlösung (1:15) hinzu. Es scheidet sich augenblicklich ein gelbes Salz ab, welches sich schnell zu Boden setzt und dann abfiltrirt werden kann. Dasselbe zersetzt sich schon beim Waschen mit warmem Wasser, unter Ausscheidung von schwarzem Palladiumoxyd.

<sup>1)</sup> Welche Arbeit in einem der nächsten Hefte dieser Berichte erscheinen wird.

Bei diesem Versuch wurden 0.2137 g Palladium statt 0.2100 g gefunden. Der Zusatz von Alkohol ist nöthig, weil die Fällung des gelben Doppelsalzes in rein wässriger Lösung nicht vollständig vor sich geht. Das oben erwähnte gelbe Salz, welches immer entsteht, wenn man die Reduction mit Hydrazin bei einer Temperatur unterhalb 75° vornimmt, besitzt, wie vorläufige Analysen desselben ergaben, die Zusammensetzung  $N_2H_4 \cdot 2(PdCl_2) + 3H_2O$ .

#### IV. Gruppe.

##### *Trennungen des Palladiums von Antimon, Arsen und Zinn.*

##### 1. Palladium von Antimon.

Die Vorversuche ergaben, dass mit Hydrazinsulfat keine Fällung der sauren Antimonlösung eintritt. Dennoch fanden wir bei den hierauf unternommenen quantitativen Trennungen, dass der resultierende Palladiumniederschlag antimonhaltig ausfiel.

Das frisch gefällte Palladium hatte also, wie bei dem Kupfer, eine partielle Reduction des Antimons bewirkt.

Da sich die Reduktionskraft des Hydrazins durch erhöhten Zusatz von Salzsäure vermindert, wurden zunächst weitere Versuche mit vermehrtem Säuregehalt der Lösungen angestellt, und zwar bis zu dem Punkte, wo das Palladium selbst nicht mehr ausfällt. Alle auf diesem Wege erzielten Palladiumniederschläge erwiesen sich auch hier als antimonhaltig, sodass unter diesen Verhältnissen eine Trennung von Palladium und Antimon nicht gelang.

Es ist seit langem bekannt, dass organische Substanzen, wie Weinsäure, Citronensäure, Cyankalium, Glycerin und andere, die Fällung vieler Metalle verhindern.

Die Wirkung beruht darauf, dass sich in den Lösungen complexe Ionen bilden, wodurch ganz andere Verhältnisse in Bezug auf Reduction, Fällbarkeit u. s. w. eintreten.

Wir versuchten deshalb, die Fällung des Antimons durch Zusatz von Citronensäure zu verhindern, wodurch es glückte, eine quantitative Trennung des Palladiums von Antimon aufzufinden<sup>1)</sup>.

Die Ausführung der Analysen war folgende: Das metallische Antimon wurde in wenig Königswasser gelöst und auf dem Wasserbade bis auf einige Cubikcentimeter eingeengt. Die restirende Salpetersäure hatte keinen störenden Einfluss auf die weitere Trennung. Hierauf wurden 6 g Citronensäure — in einigen Cubikcentimetern Wasser gelöst — hinzugefügt, das Ganze mit der Palladiumchlorürlösung vermischt und auf ca. 150 ccm verdünnt. Die klare Flüssig-

<sup>1)</sup> Ein Zusatz von Weinsäure hatte keinen so günstigen Erfolg.

keit wurde nun bis nahe zum Sieden erhitzt und mit 20 ccm einer kaltgesättigten Hydrazinsulfatlösung unter Umrühren versetzt. Nach der Reduction des Palladiums liessen wir den Niederschlag nur fünf Minuten auf dem Wasserbade absitzen und filtrirten dann durch das Asbeströhrchen. In Folge der feinen Vertheilung des metallischen Palladiums in der Flüssigkeit ist es rathsam, wiederholt zu filtriren. Ausserdem ist es unter allen Umständen geboten, das Abfiltriren möglichst bald nach der Reduction des Palladiums vorzunehmen, weil sich sonst dem Niederschlag etwas Antimon beimengt. Zur Bestimmung des Palladiums wurde wie sonst verfahren und das Antimon im Filtrat mit Schwefelwasserstoff nach der von dem Einen von uns angegebenen Art<sup>1)</sup> gefällt und als  $Sb_2S_3$  gewogen.

I. Analyse: 0.3811 g Pd + 0.2027 g Sb = 0.5838 g: 0.3799 g Pd = 65.07 pCt. (Theorie 65.28) und 0.2835 g  $Sb_2S_3$  = 34.69 pCt. Sb (Theorie 34.72).

II. Analyse: 0.3139 g Pd + 0.1637 g Sb = 0.4776 g: 0.3131 g Pd = 65.56 pCt. (Theorie 65.72) und 0.2295 g  $Sb_2S_3$  = 34.33 pCt. Sb (Theorie 34.28).

## 2. Palladium von Arsen.

Die Vorversuche ergaben, dass in einer salzsauren Lösung von Arsenrioxyd durch Hydrazinsalz keine Reduction eintritt. Wie bei Antimon, so führten auch hier die ersten Versuche zu negativen Resultaten.

1. Um eine klare, salzsaure Lösung zu erhalten, hatten wir anfangs das angewandte Arsenrioxyd in Natronlauge aufgenommen und diese Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach dem Vermischen mit der Palladiumlösung wurde wie gewöhnlich mit Hydrazinsulfat reducirt. Als man jedoch den Palladiumniederschlag später im Wasserstoffstrom erhitzte, schmolz das Metall zu einer glänzenden, kleinen Kugel zusammen, was auf eine Legierung von Arsen und Palladium hinwies. Ferner bildete sich an der Mündung des Glühröhrchens ein deutlicher Spiegel, welcher die Anwesenheit von Arsen unzweifelhaft anzeigte. Schliesslich stellte sich bei der Wägung des Niederschlages ein Plus von 25 pCt. heraus.

2. Ein Zusatz von Citronensäure erwies sich hier als erfolglos, denn die damit ausgeführten Analysen ergaben ebenfalls viel zu hohe Werthe.

3. Weitere qualitative Versuche unter Zusatz von Traubenzucker und anderen organischen Substanzen lieferten ebenfalls nur negative Resultate.

4. Ein vermehrter Zusatz von Salzsäure führte desgleichen nur zu negativen Ergebnissen.

In der Form von arseniger Säure wurde das Arsen also unter den verschiedensten Bedingungen mit dem Palladium partiell als Metall ausgefällt, sodass wir anfangs eine quantitative Trennung durch Hydrazinsalze in saurer Lösung nicht für möglich hielten. Spätere Versuche

<sup>1)</sup> Prakt. Leitf. der Gew.-Anal., II. Aufl., 226.

ergaben jedoch, dass Arsen als Arsensäure ohne alle Zusätze von Palladium getrennt werden kann.

Hierzu wurde Arsentrioxyd durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, in Wasser gelöst und hierauf mit der Palladiumlösung vermischt. Die Reduction des Palladiums ging nach dem Zusatz der nöthigen Menge Hydrazinsulfat unter genau denselben Bedingungen und Erscheinungen vor sich, wie bei Aluminium, Mangan etc. Das Filtrat wurde stark eingedampft, das Arsen ohne Rücksichtnahme auf das überschüssige Hydrazinsulfat mit Magnesiumchlorid in ammoniakalischer Lösung gefällt und schliesslich in bekannter Weise als  $Mg_2As_2O_7$  zur Wägung gebracht.

I. Analyse:  $0.2314 \text{ g Pd} + 0.2208 \text{ g As}_2\text{O}_3 = 0.4522 \text{ g}$ ;  $0.2311 \text{ g Pd} = 51.11 \text{ pCt.}$  (Theorie 51.17) und  $0.3462 \text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 48.79 \text{ pCt. As}_2\text{O}_3$  (Theorie 48.83).

II. Analyse:  $0.3014 \text{ g Pd} + 0.4884 \text{ g As}_2\text{O}_3 = 0.7898 \text{ g}$ ;  $0.3007 \text{ g Pd} = 38.07 \text{ pCt.}$  (Theorie 38.16) und  $0.7660 \text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 61.81 \text{ pCt. As}_2\text{O}_3$  (Theorie 61.84).

### 3. Palladium von Zinn.

Während es bei Antimon und Arsen durch Vermehrung des Salzsäuregehaltes der Lösung nicht gelang, das Mitfallen dieser Metalle zu verhindern, konnte hier ein Punkt gefunden werden, wo durch einen bestimmten Zusatz von Säure einerseits das Zinn nicht mehr gefällt, andererseits das Palladium noch reducirt wurde.

Die ersten Versuche hatten erwiesen, dass Zinn, wie bekannt, durch Hydrazinsalze in saurer Lösung aus seinen Verbindungen nicht abgeschieden, dass aber bei Gegenwart von Palladium unter den gewöhnlichen Bedingungen immer eine kleine Menge Zinn mitgefällt wird.

Zu einer quantitativen Trennung des Palladiums von Zinn führte schliesslich folgender Versuch:

Das in einem Becherglase durch Königswasser gelöste und zur Trockne eingedampfte Gemenge von Palladium und Zinn wurde mit 10 ccm concentrirter Salzsäure aufgenommen und die klare Lösung mit 140 ccm Wasser verdünnt, wobei sich kein basisches Zionsalz ausschied. Nachdem wir das Ganze zum Sieden erhitzt hatten, fügten wir unter Umrühren eine heisse Lösung von 1 g Hydrazinchlorhydrat in 20 ccm Wasser hinzu. Hierbei trat die Stickstoffentwicklung und somit die völlige Reduction des Palladiums nicht sogleich, sondern wider Erwarten stets erst nach minutenlangem Kochen<sup>1)</sup> und heftigem Umrühren ein. Bis zu diesem Zeitpunkte schied sich allmählich etwas

<sup>1)</sup> Fast regelmässig nach acht Minuten.

Palladiummetall ab, während die Lösung langsam eine immer hellere Farbe annahm.

Da das Palladium hier als ungemein fein vertheiltes Metall gefällt wird, liessen wir es 1—2 Stunden auf dem Wasserbade absitzen und filtrirten dann mehrere Mal hintereinander. Der Niederschlag wurde nun im gewogenen Asbeströhrchen bei  $110^{\circ}$  vollkommen getrocknet und dann vor und nach dem Glühen im Wasserstoffstrom gewogen. Es zeigte sich dadurch, dass das Palladium hier nicht als Oxydgemenge, sondern als reines Metall ausfällt, was schon aus dem metallisch-glänzenden Aeusseren des Niederschlages zu ersehen war. Die Glühröhrchen nahmen in einigen Fällen nach der Wasserstoffbehandlung garnicht an Gewicht ab, in anderen betrug die Differenz ein bis zwei Zehntel Milligramm. Das Zinn wurde im Filtrat als Sulfid gefällt und als Oxyd gewogen<sup>1)</sup>.

I. Analyse: 0.2026 g Pd + 0.2457 g Sn = 0.4483 g: 0.2020 g Pd = 45.06 pCt. (Theorie 45.19) und 0.3114 g Sn O<sub>2</sub> = 54.69 pCt. Sn (Theorie 54.81).

II. Analyse: 0.1699 g Pd + 0.2116 g Sn = 0.3815 g: 0.1690 g Pd = 44.30 pCt. (Theorie 44.53) und 0.2678 g Sn O<sub>2</sub> = 55.27 pCt. Sn (Theorie 55.47).

## V. Gruppe.

*Trennungen des Palladiums von Quecksilber, Blei, Wismuth, Silber, Platin und Gold.*

Es gelang in keinem Falle, diese Metalle von Palladium in mineralsaurer Lösung mit Hydrazinsalzen quantitativ zu trennen. Das einzelne Verhalten der obigen Metalle, welches sowohl wissenschaftliches wie praktisches Interesse beanspruchen dürfte, ist in Folgendem zusammengestellt.

### 1. Palladium von Quecksilber.

Die Vorversuche hatten ergeben, dass Quecksilber aus seinen Salzen in mineralsaurer Lösung durch Hydrazinsalze nicht abgeschieden wird. Als wir darauf zu quantitativen Trennungen übergingen, überraschte es uns um so mehr, dass sich im Filtrat des Palladiumniederschlages keine Spur von Quecksilber mit Schwefelwasserstoff nachweisen liess.

Das Quecksilber war also vollständig mit dem Palladium gefällt worden.

Diese merkwürdige Erscheinung veranlasste uns, näher nach der Ursache der quantitativen Mitfällung des Quecksilbers zu forschen. Es war zu entscheiden, ob das Quecksilber nur mechanisch mitgerissen wird, oder ob der durch das frisch gefällte Palladium katalytisch aus dem überschüssigen Hydrazinsalz entstandene Wasserstoff<sup>2)</sup>, bezw. der dadurch entstandene Palladiumwasserstoff diese Reduction bewirkt.

<sup>1)</sup> cf. Jannasch: Gewichtsanalyse, S. 268.

<sup>2)</sup> Tanatar, Zeitschr. für physikal. Chem. 41, 37—51 und H. Schiff, diese Berichte 18, 1727 [1885].



Zur Entscheidung dieser Frage unternahmen wir die folgenden acht Versuche:

1. Versuch. Eine Lösung von 0.2000 g  $\text{HgCl}_2$ , 2 ccm concentrirter Salzsäure (genau pipettirt), 150 ccm Flüssigkeit wurde bis zum Sieden erhitzt und dann unter Umrühren mit der heissen Hydrazinsulfatlösung<sup>1)</sup> (25 ccm) versetzt. Diese Lösung war auch nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade noch vollkommen klar, somit kein Quecksilber reducirt worden.

Um zu erfahren, ob Hydrazinsalz auf die Ausfällung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff störend einwirkt, bestimmten wir in obiger Flüssigkeit die Menge des Quecksilbersulfides.

Analyse 1: Gefunden  $\text{HgS} = 0.1709 \text{ g}$  } Theorie:  
 » 2: »  $\text{HgS} = 0.1714 \text{ g}$  } 0.1714 g.

2. Versuch. 0.2000 g  $\text{HgCl}_2$ , 0.2000 g Pd, 2 ccm concentrirter Salzsäure etc. wie bei Versuch 1.

Das Palladium wurde in Königswasser gelöst, die Säure auf dem Wasserbade vollständig vertrieben und hierzu die obige Menge von 2 ccm concentrirter Salzsäure gegeben u. s. f., worauf die weitere Behandlung der Lösung wie bei Versuch 1 erfolgte. Unter heftiger Stickstoffentwicklung trat die Reduction ein. Die überstehende Flüssigkeit zeigte keine braune Färbung mehr. Es wurde sogleich abfiltrirt. Im Filtrat konnte selbst nach stundenlangem Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Quecksilber mehr nachgewiesen werden (cf. Versuch 1).

Der Niederschlag von Palladium und Quecksilber wurde drei Stunden lang bei  $110^\circ$  getrocknet.

Analyse 1: Pd (+ Oxyd) + Hg: Gefunden = 0.3499 g  
 » 2: Pd (+ Oxyd) + Hg: » = 0.3494 g.

Nach weiterem, zwei Stunden langem Trocknen bei  $110^\circ$ :

Analyse 1: Gefunden 0.3498 g  
 » 2: » 0.3494 g.

Nach zwei Minuten langem Glühen im Wasserstoffstrom:

Analyse 1: Gefunden 0.3132 g  
 » 2: » 0.3300 g.

Nach weiterem, zehn Minuten langem Glühen im Wasserstoffstrom:

Analyse 1: Gefunden 0.2583 g  
 » 2: » 0.2584 g.

Das Quecksilber war also vollständig mitgefällt worden und verflüchtete sich nicht merklich im Trockenofen bei  $110^\circ$ , sondern erst beim Glühen im Wasserstoffstrom.

3. Versuch. 0.2000 g Pd allein, kein  $\text{HgCl}_2$ , sonst wie Versuch 1.

Gefundener Niederschlag: Pd + Oxyd: 0.2020 g  
 (Nach Reduction im Wasserstoffstrom: 0.1997 g

Differenz: 0.0003 g).

<sup>1)</sup> Es wurden für alle Versuche dieselben Reagentien angewandt.

Subtrahiren wir nun dieses Resultat (0.2020 g) von den bei Versuch 2 gefundenen Werthen, so ergibt sich, dass:

bei Analyse 1:  $0.3499 \text{ g} - 0.2020 \text{ g} = 0.1479$  } zu viel gefunden  
 » » 2:  $0.3494 \text{ g} - 0.2020 \text{ g} = 0.1474$  } wurde.

0.2000 g  $\text{HgCl}_2$  entsprechen aber 0.1477 g Hg.

Daraus darf man schliessen, dass sich das bei Versuch 2 mitgefällte Quecksilber quantitativ als Metall bei dem Niederschlag von Palladium + Sauerstoff befand.

4. Versuch. Es wurden zwei Analysen genau wie bei Versuch 2 angesetzt und behandelt, aber erst nach zwei Stunden langem Erwärmen auf dem Wasserbade abfiltrirt. Das Resultat entsprach, wie zu erwarten, demjenigen von Versuch 2.

Analyse 1: Gefunden Pd (+ Oxyd) + Hg 0.3490 g  
 » 2: » Pd (+ Oxyd) + Hg 0.3495 g.

Im Filtrat konnte ebenfalls kein Quecksilber mehr nachgewiesen werden.

Auf dem Wasserbade war die katalytische Zersetzung des überschüssigen Hydrazinsalzes durch die permanente Gasentwicklung, welche indessen an Heftigkeit rasch abnahm, deutlich zu beobachten.

5. Versuch. 0.2000 g  $\text{HgCl}_2$ , nur einige Tropfen  $\text{PdCl}_2$ -Lösung (die Lösung zeigte eben einen gelben Schimmer), sonst wie bei Versuch 1.

Die Reduction trat nach dem Zusatz des Hydrazins bei der geringen Menge des angewandten Palladiums erst nach heftigem Umrühren ein. Nach zwei Stunden langem Erwärmen auf dem Wasserbade hatte sich der Niederschlag abgesetzt. Darauf wurde abfiltrirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Analyse 1: Gefunden  $\text{HgS}$ :  $0.1479 \text{ g} = 0.1275 \text{ g Hg}$   
 » 2: »  $\text{HgS}$ :  $0.1534 \text{ g} = 0.1322 \text{ g Hg}$ .

0.2000 g  $\text{HgCl}_2$  entsprechen aber: 0.1477 g Hg.

Demnach war in diesem Falle nur ein Theil des Quecksilbers mit dem Palladium abgeschieden.

Es wurde

bei Analyse 1:  $0.1477 - 0.1275 = 0.0202 \text{ g Hg} = 13.68 \text{ pCt.}$   
 zu wenig gefunden,

» » 2:  $0.1477 - 0.1322 = 0.0155 \text{ g Hg} = 10.49 \text{ pCt.}$   
 zu wenig gefunden.

6. Versuch. Derselbe war ein Parallelversuch zu 5, doch wurde das Palladium nicht als Chlorürlösung, sondern als Palladiummohr hinzugegeben.

Beobachtung nach dem Zusatz der Hydrazinsulfatlösung: ziemlich lebhaft Gasentwicklung, die sich nach und nach verlangsamte.

Analyse 1: Gefunden  $0.1532 \text{ g HgS} = 0.1320 \text{ g Hg}$   
 » 2: »  $0.1520 \text{ g HgS} = 0.1310 \text{ g Hg}$ .

Es wurde also

bei Analyse 1:  $0.0157 \text{ g Hg} = 10.63 \text{ pCt.}$  zu wenig gefunden,

» » 2:  $0.0167 \text{ g Hg} = 11.31 \text{ pCt.}$  zu wenig gefunden.

Bei dem Vergleich dieser Resultate mit denen unter Versuch 5 stellt sich heraus, dass es also gleichgültig ist, ob man das Palladium als Lösung oder in Form des Palladiummohrs binzugiebt.

Es ist somit erwiesen, dass das Quecksilber bei Versuch 5 nicht mechanisch mit niedergerissen, sondern durch den katalytisch entstandenen intermediären Wasserstoff, der zugleich Palladiumwasserstoff bildet, chemisch abgeschieden wird.

Diese Ansicht fand noch eine Stütze in den folgenden Resultaten:

7. Versuch. Analog zu Versuch 6, jedoch wurde hier 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Analyse 1: Gefunden 0.1415 g HgS = 0.1220 g Hg  
 » 2: » 0.1420 g HgS = 0.1224 g Hg.

Es wurde also

bei Analyse 1: 0.0257 g Hg = 17.40 pCt. zu wenig gefunden  
 » » 2: 0.0253 g Hg = 17.13 » » » »

Während also in zwei Stunden (vergl. Versuch 6) ca. 10–11 pCt. Quecksilber durch Palladiummoor abgeschieden waren, fielen hier in zehn Stunden ca. 17 pCt. aus.

Wir bemerken hierzu, dass die Bechergläser stets gut bedeckt waren, also eine Verflüchtigung von Quecksilberchlorid ausgeschlossen erscheint. Zur Bekräftigung dieser Ansicht dienten die nachstehenden Analysen.

8. Versuch. 0.2000 g Quecksilberchlorid allein, sonst wie bei Versuch 1.  
 Analyse 1: sogleich mit H<sub>2</sub>S gefällt. Gefunden: 0.1710 g HgS.  
 » 2: nach zwei Stunden (Wasserbad) mit H<sub>2</sub>S gefällt. Gefunden:  
 0.1714 g HgS (siehe Versuch 1).  
 » 3: nach zehn Stunden (Wasserbad) mit H<sub>2</sub>S gefällt. Gefunden:  
 0.1721 g HgS.

Es hatte sich also selbst nach zehn Stunden kein Quecksilberchlorid verflüchtigt.

Diese Reihe von Versuchen ergab mithin:

1. dass Quecksilber bei Gegenwart von Hydrazinsalz und Palladium infolge Katalyse abgeschieden wird (vergl. Versuche 5 und 6);
2. dass die Abscheidung abhängig ist von der Menge des Palladiums (vergl. Versuche 4 und 5);
3. dass die Abscheidung ausserdem abhängig ist von der Zeit (vergl. Versuche 6 und 7).

## 2. Palladium von Blei.

Da sich aus Bleisalzen mit Hydrazinsulfat Bleisulfat abscheidet, wurde zur Reduction des Palladiums Hydrazinchlorhydrat angewandt.

Die Verhältnisse lagen hier ganz ähnlich wie bei Quecksilber, denn Blei fällt in saurer Lösung mit Hydrazin nicht aus, während es bei Gegenwart von Palladium mehr oder weniger abgeschieden wird.

Bei den Trennungsversuchen wurden Bleichlorid und Palladiummetall angewandt. Obwohl wir den Palladiumniederschlag wegen der Schwerlöslichkeit des Bleichlorids besonders sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen hatten, erwies sich derselbe doch immer als bleihaltig. Die Menge des mitausgefallenen Bleis schwankte zwischen 28.56 pCt. und 59.72 pCt.

Viele andere qualitative Versuche ergaben ebenfalls negative Resultate. Zusätze von organischen Substanzen, wie Citronensäure, Ammoniumoxalat und anderes mehr, erwiesen sich als zwecklos, ebenso die Aenderung der Temperatur- und Concentrations-Verhältnisse. Auch konnten bis jetzt durch Vermehrung des Säuregehaltes keine besseren Resultate erzielt werden.

### 3. Palladium von Wismuth.

Anfangs scheiterten die Versuche daran, dass sich basische Salze ausschieden, deren Lösung so viel Säure erforderte, dass sich das Palladium nicht mehr durch Hydrazin reduciren liess. Aber auch nachdem es gelungen war, durch Weinsäurezusatz eine klarbleibende Lösung von Wismuth und Palladium zu erhalten, konnte keine quantitative Trennung erzielt werden. Die Abscheidung des Wismuths war in einigen Fällen fast vollständig, da der Niederschlag von Palladium und Wismuth bis zu 96.20 pCt. des letzteren Metalles einschloss.

Die Versuche waren im allgemeinen dieselben wie bei Blei.

### 4. Palladium vom Silber.

Obgleich Silber in salpetersaurer Lösung mit Hydrazinsulfat (Chlorhydrat ist selbstverständlich ausgeschlossen) nicht gefällt wird, war eine quantitative Trennung desselben von Palladium aus gleichem Grunde wie bei Quecksilber etc. unmöglich. In allen Fällen befand sich der grösste Theil des Silbers bei dem Palladiumniederschlag, was bei seiner leichteren Reducirbarkeit im Vergleich zu Blei, Kupfer und Wismuth nicht überraschen darf.

### 5. Palladium von Platin.

Schon Curtius und Jay<sup>1)</sup> haben nachgewiesen, dass Platinchlorid in saurer Lösung durch Hydrazinsalz zu Chlorür reducirt wird.

Die Aussicht, Platin von Palladium in saurer Lösung quantitativ zu trennen, war nach den bei dem Quecksilber etc. gemachten Erfahrungen eine recht geringe. Die praktisch durchgeführten Analysen bestätigten im vollsten Maasse die obige Annahme, denn obwohl wir

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 38.

in möglichst saurer Lösung reducirten und sogleich nach der Fällung des Palladiums abfiltrirten, befand sich das Platin fast quantitativ bei dem Palladium, während im Filtrat nur Spuren von Platin nachgewiesen werden konnten.

Heidelberg, Juni 1904. Universitätslaboratorium.

### 367. C. Liebermann und B. Pleus: Zur Thiophenreaction mit Nitrose-Schwefelsäure.

(Eingegangen am 13. Juni 1904.)

In No. 2 dieser Berichte (S. 324) theilt C. Schwalbe mit, dass die vor 20 Jahren von dem Einen von uns angegebene Reaction auf Thiophen mittels nitroser Schwefelsäure<sup>1)</sup> sich zwar für gewöhnliches Theerbenzol mit aller Schärfe bewähre, aber bei manchen der neuerdings im Handel befindlichen Cokerei-Benzolen, bei denen die Isatinreaction Thiophen anzeigt, versage. Schwalbe vermuthet deshalb, dass ein noch unbekannter Begleiter des aus der Cokerei stammenden Reinbenzols an dem Versagen der Nitrose-Schwefelsäure-Thiophenreaction schuld sei.

An sich wäre eine solche Ursache ja keineswegs undenkbar, falls beispielsweise ein derartiger Begleiter mit salpetriger Säure leichter als Thiophen reagirte, oder ein die Farbe der Thiophenreaction störendes farbiges Product bildete. Thatsächlich konnten wir leicht durch absichtlich gemachte Zusätze zeigen, dass gewisse Mengen von Furfuröl oder Cumaron die Nitrose-Schwefelsäure-Reaction auf Thiophen, zum Theil allerdings auch die Indopheninreaction, empfindlich stören können.

Auf unsere Bitte übersandte uns Hr. Schwalbe je einige Cubikcentimeter der vier Cokerei-Benzole, an welchen er das Versagen der Nitrose-Thiophen-Reaction beobachtet hatte. An dreien der vier Proben konnten wir — bei zweien derselben war es auch inzwischen Hrn. Schwalbe, wie er uns mittheilte, gelungen — namentlich durch den Kunstgriff der Anwendung einer viel längeren Reactionsdauer (s. u.), noch eine Thiophenreaction mit nitroser Schwefelsäure erhalten; in allen Fällen war aber die Reaction äusserst mangelhaft und mit der schönen, früher beschriebenen nicht zu vergleichen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1473 [1883] und 20, 3231 [1887].

<sup>2)</sup> Als Reagens benutzten wir wieder reine concentrirte Schwefelsäure, der 6 pCt. käufliches Natriumnitrit und 6 pCt. Wasser vorsichtig zugefügt waren, unter Abgiessen von dem nach 24 Stunden ausgeschiedenen Natrium-