

Über die Trennung des Palladiums von Platin

von

Dr. P. Cohn und F. Fleissner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1896.)

Das Palladium besitzt unter allen Platinmetallen die grösste Verwandtschaft zum Cyan und wird das Palladiumcyanür $\text{Pd}(\text{CN})_2$ selbst durch Quecksilber nicht zersetzt, so dass eine Palladiumlösung nach Angaben des Entdeckers des Palladiums, Wollaston,¹ durch Cyanquecksilber gefällt wird, welche Thatsache bekanntlich zur Bestimmung des Palladiums dient. Indessen ist diese Methode bei Gegenwart von anderen Metallen wie z. B. Kupfer, welches ebenfalls durch Quecksilbercyanid gefällt wird, nicht anwendbar.

Zum qualitativen Nachweis des Palladiums dient ferner seine Fällbarkeit durch Jodkalium. Sind aber nur geringe Mengen des Metalls vorhanden, so ist die Löslichkeit des Palladiumjodürs in einem Überschusse von Jodkalium zu berücksichtigen.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Platinchlorid gelingt die oben angeführte Abscheidung des Palladiums weit schwieriger, namentlich dann, wie dies häufig der Fall ist, wenn letzteres in geringer Menge zugegen ist, da dasselbe in Jodkalium sich löst. Das Platinchlorid scheidet aus letzterem Jod aus, welches gelöst bleibt und nicht durch Schwefelkohlen-

¹ Phil. Transact., 1804, 419; 1805, 316.

stoff ausgeschüttelt werden kann, wohl aber durch die Stärke-reaction erkannt wird, die aber auch bei Gegenwart anderer Verbindungen wie Eisen-, Kupferchlorid etc. erfolgen kann.

Die Trennungsmethode, welche den Gegenstand dieser Mittheilung bildet, beruht auf längst bekannten Thatsachen: auf der Unlöslichkeit des Platinsalmiaks in einer starken Salmiak-lösung und Weingeist, sowie auf der Löslichkeit des Ammonium-Palladiumchlorürs in dem ersteren Mittel. Aus dieser Lösung wird nun durch Behandlung mit Salpetersäure die Abscheidung des schwer löslichen, gut charakterisirten Ammonium-Palladiumchlorids (Palladiumsalmiaks $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$)¹ bewirkt.

Man verfährt dabei auf folgende Weise: Die Lösung der beiden Platinmetalle in Königswasser wird durch wiederholtes Eindampfen von etwa vorhandener Salpetersäure befreit und hierauf mit etwa 10 *cm*³ einer 10% hältigen Salmiaklösung am Wasserbade bis nahe zur Trockene eingedampft. Der mit einigen Tropfen Wasser befeuchtete Rückstand wird mit einer 30 procentigen Salmiaklösung übergossen. Nach dem Durchrühren lässt man einige Zeit stehen, wobei dann bei Gegenwart von Platin der bekannte gelbe Niederschlag auftritt. Bei der Aufarbeitung der Platinerze² in der Technik wird das Platin in gleicher Weise abgeschieden. Der abfiltrirte, anfangs mit Salmiaklösung dann mit Weingeist gewaschene Niederschlag wird feucht mit dem Filter im Porzellantiegel verascht, da der trockene, vom Filter entfernte Niederschlag schwer ohne Verlust geglüht werden kann. Das in Lösung befindliche Palladiumchlorür versetzt man in nicht zu concentrirter Lösung mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure und dampft die Flüssigkeit am Wasserbade langsam ab. Man erhält dann durch langsames Abscheiden einen schön krystallinischen, hochrothen Niederschlag, der rasch filtrirt und mit einer concentrirten kalten Salmiaklösung, die einige Tropfen Salpetersäure enthält, ausgewaschen

¹ Deville und Debray, Comptes rendus 86, 926.

² Deville und Debray, Ann. chim. phys. [3], 56, 385; 61, 5. — Bunsen, Ann. Chem. Pharm., 146, 265. — Vauquelin, Ann. chim., 88, 167; 89, 150. — Osann, Pogg. Ann., 15, 158. — Claus, J. pr. Chem., 42, 351; Beiträge zur Kenntniss der Platinmetalle, Dorpat 1854; N. Petersburg. Akad. Bull., 2, 158.

wird. Dieses Salz entspricht wirklich, wie wir uns durch einen Versuch überzeugten, dem Ammonium-Palladiumchlorid.

0·4815 g Substanz lieferten geglüht 0·1455 g Palladium.

	Gefunden	Berechnet für Pd(NH ₄) ₂ Cl ₆
Pd	30·21	29·98

Unter gewissen Umständen, namentlich wenn nicht genügend Salpetersäure vorhanden ist, erhält man ein braunes basisches Salz.

Die rothe Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, beim Erwärmen tritt unter Zersetzung Lösung ein und es wird das Ammonium-Palladiumchlorürsalz regenerirt (NH₄)₂PdCl₄; auch Stehen der kalten Lösung bewirkt partielle Zersetzung.

Der noch feuchte Niederschlag wird wie beim Platinsalmiak in derselben Weise geglüht, häufig kommt es hierbei vor, dass das geglühte Palladium bläulich erscheint, was von einer unvollständigen Reduction herrührt; lässt man auf den warmen Schwamm etwas Leuchtgas zuströmen, so erglüht derselbe heftig und nimmt dann normale Beschaffenheit an; auch macht sich dann noch eine geringe Gewichtsabnahme bemerkbar.

Die oben beschriebene Trennung erlaubt den qualitativen Nachweis der beiden Metalle, auch wenn dieselben in sehr geringen Mengen anwesend sind.

Quantitative Bestimmung.

Um beliebig zusammengesetzte Gemenge von Palladiumchlorür- und Platinchloridlösungen zur Analyse zu verwenden, wurden Palladiumchlorür- wie Platinchloridlösungen von bekanntem Gehalte dargestellt, indem die scharf gewogene Menge Metall in Königswasser gelöst, eingeengt und auf 100 cm³ verdünnt wurde.

0·5700 g Palladium wurde in 100 cm³ gelöst:

1 cm³ entspricht 0·0057 g Pd.

1.896 g Platin, ebenfalls in 100 cm^3 gelöst:

1 cm^3 entspricht 0.01896 g Pt.

Der Platingehalt dieser Lösung wurde durch eine Controlanalyse bestimmt, indem 15 cm^3 der Lösung mit Salmiak gefällt etc. und schliesslich das Platin gewogen wurde.

1. Bestimmung mit 10 cm^3 Palladiumchlorürlösung 0.057 g Pd
5 cm^3 Platinchloridlösung 0.0948 g Pt

Gefunden $\left\{ \begin{array}{l} 0.0556 \text{ g Pd} \\ 0.0955 \text{ g Pt.} \end{array} \right.$

2. Bestimmung mit 10 cm^3 Palladiumchlorürlösung 0.057 g Pd
1 cm^3 Platinchloridlösung 0.01896 g Pt

Gefunden $\left\{ \begin{array}{l} 0.0555 \text{ g Pd} \\ 0.0205 \text{ g Pt.} \end{array} \right.$

3. Bestimmung mit 20 cm^3 Palladiumchlorürlösung 0.114 g Pd
10 cm^3 Platinchloridlösung 0.1896 g Pt

Gefunden $\left\{ \begin{array}{l} 0.112 \text{ g Pd} \\ 0.190 \text{ g Pt.} \end{array} \right.$

4. Bestimmung mit 2 cm^3 Palladiumchlorürlösung 0.0114 g Pd
10 cm^3 Platinchlorid 0.1896 g Pt

Gefunden $\left\{ \begin{array}{l} 0.0112 \text{ g Pd} \\ 0.1899 \text{ g Pt.} \end{array} \right.$

Aus diesen Beispielen geht hervor, dass die Genauigkeit dieser Methode durch das relative Verhältniss der vorhandenen Palladium- und Platinmengen nicht beeinflusst wird, ebenso wenig durch die Gegenwart anderer Metalle wie Eisen oder Kupfer.
