

Notiz über die Löslichkeit des Palladiums in Selensäure und über Palladoselenat

von

k. k. Ingenieur **Karl Hradecky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1915.)

Der Entdecker der Selensäure, E. Mitscherlich, stellte in seiner 1827 veröffentlichten Abhandlung¹ über dieselbe bereits fest, daß Selensäure außer einigen unedlen Metallen auch Gold auflöse; nähere Angaben hierüber wurden 1902 von V. Lenher² gemacht, welcher auch das Auriselenat, $Au_2(SeO_4)_3$, darstellte und beschrieb.

Von Edelmetallselenaten wird außer dem eben erwähnten Auriselenat in der Literatur nur noch das neutrale Silberselenat, Ag_2SeO_4 , angeführt, welches gleichfalls zuerst von E. Mitscherlich erhalten wurde.³

Das Verhalten des Palladiums zu Selensäure ist bis heute ununtersucht geblieben; es sind nur Verbindungen des Palladiums mit Selen bekannt geworden, nämlich das Palladiumselenür $PdSe$ und eine zweite Verbindung von der Formel Pd_4Se .⁴

Daß das Palladium sich in Selensäure lösen würde, war nach dem allgemeinen Verhalten desselben zu Säuren als wahrscheinlich anzunehmen, da es außer in Königswasser

¹ Poggendorff's Annalen, 9. Bd., 1827, p. 630.

² The Journal of the American Chemical Society, Bd. 24, 1902, p. 354; Bd. 26, 1904, p. 550.

³ Poggendorff's Annalen, 12. Bd., 1828, p. 137.

⁴ Fr. Rössler, Synthese einiger Erzminerale etc. Dissertation, Berlin, 1895, p. 37.

auch in konzentrierter Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure¹ und Jodwasserstoffsäure löslich ist; außerdem ist es in einem Gemisch von Chlorkalium oder -natrium und Chromsäureanhydrid² und im Salzsäure-Sauerstoffgemisch³ löslich.

In der Tat bestätigten diesbezügliche Versuche die Annahme, daß Palladium in Selensäure löslich sei; die chemische Analyse ergab hierbei die Bildung eines Selenates von der Formel PdSeO_4 (Palladoselenat).

Die Löslichkeit des Palladiums in Selensäure steht auch in Übereinstimmung mit der Stellung desselben in der Spannungsreihe,⁴ in welcher es sich zwischen in Selensäure leicht löslichen Metallen (Silber und Gold) befindet; hier, wie auch bei der Stellung des Palladiums im periodischen System der Elemente, besonders in der Anordnung nach Mendelejew,⁵ ist die unmittelbare Stellung des Palladiums neben dem Silber bemerkenswert, dem das Palladium in vielen chemischen und physikalischen Eigenschaften bekanntlich sehr nahe steht und welches, wie bereits erwähnt, in Selensäure leicht löslich ist. In bezug auf Wertigkeit und daher Zusammensetzung von chemischen Verbindungen ist das Palladium dem Platin und den übrigen Mitgliedern der Gruppe der Platinmetalle ähnlich, wogegen das Verhalten desselben zu Säuren (Salzsäure ausgenommen) und das seiner Salze zu Reduktionsmitteln (Ameisensäure, Eisenoxydulsulfat, Eisen, Zink, Hydrazinsulfat, Acetylen etc.) und einer Anzahl von Reagenzien, wie Jodkalium, Kaliumchromat,⁶ Wasserstoffsuperoxyd,⁷ Ammoniak,

¹ In konzentrierter Schwefel- und Salzsäure ist das Palladium nur in fein verteiltem Zustande in der Hitze löslich, leicht dagegen besonders in rauchender Salpetersäure.

² R. Amberg, Zeitschrift für Elektrochemie, 10. Jahrg., 1904, p. 387, Fußnote 2.

³ C. Matignon, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Paris, Bd. 137, 1903, p. 1051.

⁴ Vgl. u. a. F. B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., 1903, p. 196; W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., 1909, p. 517.

⁵ W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., I. Bd., 1910, p. 134.

⁶ M. Frenkel, Zeitschrift für anorganische Chemie, 1. Bd., 1892, p. 231.

⁷ L. Wöhler und J. König, ebendasselbst, 46. Bd., 1905, p. 334, 344.

Cyankalium¹ u. a., durch die Ähnlichkeit zum Verhalten des Silbers, beziehungsweise dessen Salzen, auf die nahe Verwandtschaft des Palladiums zum Silber hinweisen. Letztere wird weiter auch durch die nur wenig voneinander abweichenden bezüglichen Zahlenwerte für die Atomgewichte, spezifischen Gewichte, spezifischen Wärmen etc., durch die ähnliche Farbe, Dehnbarkeit usw. angezeigt.

Zu den Versuchen wurde chemisch reine, zirka 67-prozentige Selensäure vom spezifischen Gewicht 2·00 (Marke »Kahlbaum«) und chemisch reines Palladium von der Firma W. C. Heraeus in Hanau verwendet; letzteres wurde noch speziell auf Beimengungen untersucht, wobei sich die vollständige Reinheit des Metalles ergab.

Die Auflösung des Palladiums in Selensäure beginnt, wenn es in fein verteiltem Zustande, als Schwamm oder Pulver, vorliegt,² schon bei gewöhnlicher Temperatur; die farblose wasserhelle Säure färbt sich nach kurzer Zeit, 5 bis 10 Minuten, ohne Erwärmen, deutlich gelb.

Durch Erhitzen wird die Lösung bedeutend beschleunigt, die Selensäure konzentriert sich dabei; die Flüssigkeit wird bald gelbrot bis rotbraun, nach einiger Zeit fast undurchsichtig dunkelbraunrot. Gleichzeitig entweichen dichte weiße Dämpfe von Selendioxyd, bei höherer Temperatur auch teilweise von der Zersetzung der Selensäure durch die Erhitzung allein herrührend, welche zwischen zirka 280 und 300° C. in Selendioxyd und Sauerstoff zerfällt. Eventuelles Erneuern der Säure befördert die Auflösung. Die qualitative Prüfung der Lösung ergibt die Bildung von selensaurem Palladium.

Nach mehrfachen längeren Bemühungen wurde das Salz auch in kleinen, dunkelbraunroten, hygroskopischen Krystallen

¹ M. Frenkel, l. c., p. 222.

² Will man Palladium in Blech- oder Drahtform auflösen, so empfiehlt es sich, es zuerst äußerst fein auszuwalzen, bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit der Walzenpresse, oder es so dünn wie möglich zu hämmern; durch schwaches Ausglühen, am einfachsten auf Holzkohle, entfernt man hierauf die durch die eventuelle Verwendung einer Walzenpresse am Metall haftende Fettschicht (vom Schmieröl herrührend), welche den Angriff der Säure verzögern würde, und zerschneidet die Lamelle in ganz kleine Stückchen.

beim Abkühlen einer Lösung erhalten, welche durch Auflösen einer größeren Menge Palladium in einem Gemisch von Selen-säure und Salpetersäure hergestellt und durch Erhitzen mög-lichst konzentriert worden war. Unter der Lupe ließen sich Prismen von rhombischem Habitus erkennen.

Durch direktes Eindampfen einer Lösung von Palladium in Selensäure gelingt es nicht, das Salz in fester Form rein, ohne Beimengung von Selensäure oder seleniger Säure, zu erhalten.

Im Gegensatz zu den Selenaten des Goldes und des Silbers, von welchen bekanntlich das erstere in Wasser ganz unlöslich, das letztere schwer löslich ist,¹ ist das Pallado-selenat in Wasser leicht löslich; weiter löst es sich auch in Salpetersäure, Schwefelsäure und Selensäure. Durch konzen-trierte Salzsäure wird unter starker Chlorentwicklung Palla-diumchlorür und selenige Säure gebildet.²

Das Palladoselenat ist ferner in Ammoniak löslich und unlöslich in Alkalilaugen, Alkohol und Äther. Es zeigt Neigung zur Doppelsalzbildung und es wurden bei diesbezüglichen Ver-suchen Doppelsalze mit Ammoniumsulfat und Ammonium-selenat in kleinen Krystallen durch langsames Abkühlenlassen erwärmter Mischungen der betreffenden konzentrierten Salz-lösungen erhalten; in den wässerigen Lösungen der Salze ließen sich die einzelnen Komponenten nachweisen und charakterisieren.

Das Palladoselenat besitzt das spezifische Gewicht von 6·5; bei Luftzutritt erhitzt, erweicht es bei Rotglut und be-ginnt dann bald sich zu zersetzen; andauernd stark am Gebläse erhitzt, hinterläßt es zuletzt metallisches Palladium,³

¹ Die Unlöslichkeit, beziehungsweise Schwerlöslichkeit dieser beiden Salze in Wasser bietet ein einfaches Mittel, dieselben in festem Zustande zu isolieren; es genügt das Verdünnen der betreffenden selensauren Lösungen mit Wasser, um die Selenate auszuscheiden.

² Beim Vermischen von konzentrierter Selensäure und konzentrierter Salzsäure tritt sogleich unter Gelbfärbung des Gemisches Chlorentwicklung auf, wodurch dasselbe vielfach ähnlich wie Königswasser wirkt.

³ Analog dem Auriselenat, welches beim Glühen ebenfalls metallisches Gold hinterläßt.

beziehungsweise das Gemenge von Palladium und Palladiumoxydul,¹ welches durch Glühen des Metalles an der Luft entsteht und durch Überleiten von Wasserstoff leicht zu metallischem Palladium reduziert wird.

In der verdünnten wässerigen Lösung des Salzes lassen sich Palladiumoxydul wie Selensäure leicht durch die bezüglichen Reaktionen² nachweisen, so das Palladiumoxydul durch Quecksilbercyanid, Jodkalium, Ammoniak und Salzsäure (Bildung von Palladosaminchlorid) etc., und die Selensäure mit Chlorbarium (Chlorentwicklung beim Erhitzen des gebildeten Niederschlages mit Salzsäure) oder nach längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure die entstandene selenige Säure durch Schwefeldioxyd, Kupfersulfat, Chlorbarium, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff etc. (nach vorheriger Ausfällung des Palladiums, welches einige Reaktionen stören würde).

Die Analyse der gewaschenen und getrockneten Krystalle wurde in folgender Weise durchgeführt:

a) Die Bestimmung des Palladiums wurde mit Quecksilbercyanid³ ausgeführt, nachdem die Selensäure durch vorsichtiges langsames Glühen möglichst zerstört worden war; der Rückstand wurde wiederholt mit Königswasser aufgenommen und eingedampft. Zuletzt wurde derselbe unter Vermeidung eines Überschusses an Säure mit einigen Tropfen Salzsäure und Salpetersäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Natriumcarbonat fast neutralisiert und das Palladium mit Quecksilbercyanid gefällt, filtriert, ausgewaschen, getrocknet, in einen Rose'schen Tiegel gebracht, verascht, vorsichtig, zuletzt im Wasserstoffstrome, geglüht und gewogen.

1. 0·4891 g Substanz gaben 0·2046 g Palladium oder 41·83% Palladium;
2. 0·4112 g Substanz gaben 0·1738 g Palladium oder 42·26% Palladium.

b) Zur Bestimmung der Selensäure wurde vorerst das Palladium durch Schwefelwasserstoff aus der stark verdünnten Lösung des Salzes ausgefällt, abfiltriert und im Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt. Dann wurde die Selensäure durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure reduziert und hierauf das Selen durch Schwefel-

¹ L. Wöhler und J. König, l. c., p. 333.

² F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I. Bd., 7. Aufl., 1911, p. 493, 494 und 486.

³ F. P. Treadwell, l. c., II. Bd., 5. Aufl., 1911, p. 228; C. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I. Bd., p. 348.

dioxydgas¹ gefällt, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser und Weingeist gewaschen, bei 105° C. getrocknet und gewogen.²

1. 0·6704 g Substanz gaben 0·2083 g Selen oder 31·070/0 Selen;
2. 0·4237 g Substanz gaben 0·1361 g Selen oder 32·120/0 Selen.

Für die Formel PdSeO₄ berechnen sich: 42·650/0 Palladium und 31·720/0 (genau 31·7180/0) Selen (Pd = 106·5, Se = 79·2 und O = 16).

Die durch die angeführten Versuche festgestellte Löslichkeit des Palladiums in Selensäure sowie die bisher wenig beachtete Löslichkeit des Goldes und des Silbers in derselben Säure können, wenn es gelingen sollte, letztere in großen Mengen billig herzustellen, für die Analyse der Edelmetalllegierungen noch von Wichtigkeit werden.

Die aus den Metallen Gold, Silber und Palladium bestehenden Legierungen lösen sich, wie auch durch direkte Versuche festgestellt wurde, in Selensäure vollständig auf, also Gold-Silberlegierungen, Gold-Palladiumlegierungen oder Palladium-Silberlegierungen oder endlich Gold-Silber-Palladiumlegierungen; auch ein eventueller Gehalt an unedlen Metallen, wie Kupfer, Zink etc., beeinträchtigt die Löslichkeit nicht.

Von diesen Legierungen sind die aus Gold und Palladium bestehenden auch leicht in Königswasser löslich und die Palladium-Silberlegierungen sind die einzigen, nur aus Edelmetallen bestehenden Legierungen, welche in Salpetersäure (bei hohem Palladiumgehalt in rauchender Salpetersäure) vollständig löslich sind; für alle Gold-Silber- und Palladium-Gold-Silberlegierungen jedoch fehlte bisher ein Lösungsmittel.

Versucht man die zuletzt erwähnten Legierungen durch Königswasser zu zersetzen, so gelingt dies nur dann, wenn der Silbergehalt der betreffenden Legierung ein niedriger ist, nicht mehr als zirka 15 0/0 beträgt;³ ist der Silbergehalt

¹ Aus Natriumbisulfit und Schwefelsäure bereitet.

² F. P. Treadwell, l. c., II. Bd., 5. Aufl., p. 231, 232; C. R. Fresenius, l. c., 6. Aufl., II. Bd., p. 386.

³ A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, I. Bd., 1901, p. 239 ff.

erheblich größer, so ist die vollständige Zersetzung unmöglich, weil das sich in großer Menge ausscheidende Chlorsilber die Legierung bald umhüllt und die weitere Einwirkung des Königswassers verhindert.

In solchen Fällen mußte man bisher, wenn eine vollständige Analyse¹ ausgeführt werden sollte und der Silbergehalt der Legierung mehr als 15% betrug, letzteren durch Kochen mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure prozentuell so weit erniedrigen, daß die zurückbleibende Legierung durch Königswasser zersetzbar wurde. Dadurch erhielt man zwei getrennt zu verarbeitende Lösungen, wobei auch ein Teil des Silbers als Chlorsilber ausgeschieden vorlag, welche Verhältnisse derartige Analysen umständlich und langwierig gestalteten.

Durch Anwendung von Selensäure ist es jedoch möglich, diese sonst auf nassem Wege unlöslichen Legierungen glatt und vollständig in Lösung zu bringen; von diesen sind die aus Gold und Silber (meistens mit einem Kupferzusatz) bestehenden besonders für die Schmuck- und Edelmetallindustrie sehr wichtig und viel verbreitet, während aus Palladium, Gold und Silber (häufig ebenfalls Kupfer) bestehende Legierungen in der Zahntechnik und bei der Uhrenfabrikation verwendet werden.

Enthält eine derartige Legierung Platin in nicht zu großer Menge, so bleibt dieses bei der Auflösung derselben in Selensäure ungelöst² zurück und kann dadurch von den übrigen Metallen getrennt werden.

Die Selensäure könnte mit großem Vorteil zum Lösen von Edelmetallegierungen der verschiedensten Art benützt und die erhaltenen Lösungen könnten auf mehrfache Weise zur Analyse derselben verwendet werden, z. B. eventuell auch auf elektroanalytischem Wege; gegenwärtig schließt jedoch der

¹ Handelt es sich nur um die Bestimmung der Edelmetalle und wird auf die Ermittlung der unedlen Metalle verzichtet, so sind bekanntlich noch einige andere meistens kürzer durchzuführende Methoden anwendbar.

² Wie E. Mitscherlich (l. c., 9. Bd., p. 630) bereits 1827 feststellte, wird Platin von Selensäure nicht aufgelöst.

Preis der Selensäure (10 g 67prozentige Selensäure kosten K 6·70) eine allgemeine Verwendung in der Analyse aus.

Erwähnenswert wäre noch das Verhalten der Platinsilberlegierungen zu Selensäure, über welches bisher ebenfalls keine Angaben vorliegen.

Es war nicht ohne Interesse, festzustellen, ob die Selensäure sich diesen Legierungen gegenüber so verhalten würde wie die ihr in vielen physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnliche Schwefelsäure oder ob sie auf die Legierungen in durchaus verschiedener Weise einwirken würde, wie z. B. auf Gold, welches von Selensäure glatt gelöst, von Schwefelsäure jedoch nicht angegriffen wird. Es war auch nicht ganz ausgeschlossen, daß die Selensäure, obwohl sie Platin selbst nicht auflöst, vielleicht auf Platinsilberlegierungen in analoger Weise lösend einwirken würde, wie dies die Salpetersäure tut, welche Platin allein ebenfalls nicht auflöst, bei Platinsilberlegierungen aber stets einen Teil des Platins, bei Gegenwart von Gold auch die gesamte Menge desselben, zugleich mit Silber in Lösung bringt.¹

¹ Nach Angaben in älteren wie auch neueren und neuesten Werken sollen Platinsilberlegierungen in Salpetersäure (spez. Gew. 1·4) vollständig löslich sein; um diese angebliche Löslichkeit des mit Silber legierten Platins in Salpetersäure hat sich bereits eine kleine Literatur gebildet, ohne dieselbe bis heute nach allen Richtungen befriedigend und erschöpfend aufzuklären (vgl. außer den bei J. F. Thompson und E. H. Miller, *The Journal of the American Chemical Society*, Bd. 28, 1906, p. 1115 ff., angeführten Abhandlungen noch: H. How, *The Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 7. Jahrg., 1854, p. 48; A. D. v. Riemsdijk, *Chemiker-Zeitung*, Cöthen, IX. Jahrg., 1885, Repertorium, p. 1854; H. Rössler, ebendasselbst, 24. Jahrg., 1900, p. 733; E. Pfiwoznik, *Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen*, 43. Jahrg., 1895, p. 272; L. Schneider und F. Kietreiber, *Die Prüfung platinhaltiger Gold- und Silberlegierungen*, Wien, 1903, p. 7.)

In der Tat sind jedoch Platinsilberlegierungen, wie verschiedentlich gezeigt und bewiesen wurde, in Salpetersäure nicht löslich, sondern durch diese nur zersetzbar, indem ein übrigens je nach den verschiedenen Verhältnissen sehr variabler Teil des Platins mit Silber zugleich in Lösung geht, ein Teil des Platins sich jedoch immer als unlösliches, auch Silber enthaltendes Pulver ausscheidet.

Bei Gegenwart von Gold, also in Platin-Gold-Silberlegierungen, wird die Löslichkeit des mit Silber legierten Platins in Salpetersäure so sehr gesteigert, daß unter gewissen günstigen Mengenverhältnissen (L. Schneider und

Versuche hierüber ergaben, daß die Selensäure Platin-silberlegierungen (auch solche mit hohen Silbergehalten) nicht auflöst, sondern nur das Silber aus diesen je nach Dauer und Intensität der Erhitzung mehr oder weniger vollständig herauslöst, wobei dieselben zerfallen und das Platin ungelöst zurücklassen. Die Selensäure verhält sich also hier ganz so wie die konzentrierte Schwefelsäure, welche seit langer Zeit fast ausschließlich zur Bestimmung des Platingehaltes dieser Legierungen nach demselben Prinzip verwendet wird.

F. Kietreiber, l. c., p. 8) das Platin beim Kochen der Legierung mit Salpetersäure vollständig in Lösung geht, welcher Umstand bei der dokimastischen Platin-Gold-Silberprobe von großer Wichtigkeit ist.
