

Thioformamid in der quantitativen Analyse.

Die Bestimmung des Palladiums.

Von

E. Gagliardi und **R. Pietsch**.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 10. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

In Fortführung der Untersuchungen über die Fällbarkeit der verschiedenen Metallionen als Sulfide mit Thioformamid sollen nunmehr die Platinmetalle in den Kreis der Arbeiten einbezogen werden.

Die günstigeren Bedingungen, die Thioformamid gegenüber Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff bietet¹, wurden bei der Fällung des Palladiums als Sulfid angewendet. Im allgemeinen wird Palladium in der Literatur als dasjenige der Platinmetalle bezeichnet, das durch Schwefelwasserstoff relativ leicht zu fällen ist. Es sind hier saure und neutrale Lösungen vorgeschrieben; darüber finden sich Angaben schon bei *Claus*² sowie bei *Zürcher*³. Auch quantitativ wird in der analytischen Chemie die Fällung von Platinmetallen mit Schwefelwasserstoff verwendet.

Um eventuelle Unterschiede in der Fehlergrenze gegenüber der Fällung mit Schwefelwasserstoff aufzuzeigen, wurde unter analogen Bedingungen wie bei der Fällung mit Thioformamid auch mit Schwefelwasserstoff gefällt. Dieser Vergleich bezieht sich auf Heiß- und Kaltfällung und auf die verschiedenen Säurekonzentrationen.

Experimenteller Teil.

Lösungen.

a) Thioformamid wurde in 10%iger wäßr. Lösung verwendet. Das Reagens wurde jeweils mittels einer Bürette der Lösung zugesetzt.

¹ *E. Gagliardi* und *A. Loidl*, *Z. analyt. Chem.* **132**, 33 (1951).

² *C. Claus*, Beitrag zur analytischen Chemie der Platinmetalle. Dorpat. 1854.

³ *M. Zürcher*, Beitrag zur Analyse der Platinmetalle. Dissertation, Weida, 1929.

b) Palladium lag in Form einer Natrium-Palladium(II)-Chloridlösung vor, deren Titer durch Fällung mit Natriumformiat⁴ ermittelt wurde. Die Fällung mit Thioformamid wurde auf folgende Weise durchgeführt:

Zu der abpipettierten Menge Na_2PdCl_4 -Lösung wurde die für die gewählte Normalität nötige Menge HCl zugegeben und auf insgesamt 100 ml mit Wasser verdünnt.

Fällung in der Hitze.

Die Palladiumlösung wird bis zum ersten Blasenwerfen erhitzt. Dann wird ein Rührwerk eingeschaltet — es genügt aber auch Rühren mit einem Glasstab — und Thioformamid zugegeben, einige Min. gewartet, das Rührwerk abgestellt, absitzen gelassen und durch Weißbandfilter filtriert. Nur bei höherer Säurekonzentration ist eine Filtration durch Blaubandfilter nötig, was an der fehlenden Klarheit der überstehenden Lösung erkannt wird. Diese Trübung tritt bei einer Säurekonzentration von über 4 n auf und ist auch durch Zusatz von NH_4Cl nicht zu beseitigen.

Der Niederschlag fällt in der Hitze und bei niederen Säurekonzentrationen sofort mit schwarzbrauner Farbe. Nur bei Säurekonzentrationen über 4 n ist kurze Zeit eine gelbe bis orange Farbe des Niederschlages zu erkennen, die jedoch gleich verschwindet und in schwarzbraun übergeht. Die gesamte Fällung erfordert 2 bis 3 Min.

Fällung in der Kälte.

Zur Palladiumchloridlösung wird die abgemessene Thioformamidlösung vorsichtig so zugegeben, daß sie sich als eine Schicht an der Oberfläche der Lösung befindet. Bei geringer Säurekonzentration bildet sich an der Grenzfläche schnell, bei hoher langsam ein hellgelber Schleier aus, der nach einiger Zeit orange und dann rotbraun wird. Dann bilden sich Flocken und die Lösung durchmischt sich von selbst. Ein sofortiges Durchmischen mittels Glasstabes ist nicht zu empfehlen, da in diesem Falle kein flockiger Niederschlag, sondern lediglich eine milchige Trübung entsteht. Die Fällung war bis zu einer Säurekonzentration von 4 n an HCl erst nach 24 Std. quantitativ, bei noch höherer Säurekonzentration war auch nach 72 Stdn. noch keine quantitative Fällung erfolgt. Die Lösung blieb ohne eine weitere Ausscheidung von Sulfid hellgelb gefärbt und enthielt noch Pd, das nach Abstumpfen der Säure weder durch neuerliche Zugabe von Thioformamid, noch durch Zusatz von Dimethylglyoxim nachweisbar war. Erst nach Eindampfen und Auflösen in Königswasser war Pd nachweisbar. Die Fällung war nach 12 Stdn. rotbraun und wurde erst in weiteren 12 Stdn. langsam schwarzbraun, allerdings nie so dunkel wie bei der Fällung in der Hitze. Es hat vielmehr den Anschein, daß sich in der Kälte erst eine Zwischenverbindung bildet, die zum Teil wasserlöslich ist und sich langsam in der Kälte, schnell aber in der Hitze zum Sulfid zersetzt. Denn auch nach 6 Stdn. und bereits scheinbar quantitativer Fällung wird in der Kälte noch kein Geruch nach H_2S merkbar, während der Niederschlag noch rotbraun ist. Nach 24 Stdn. jedoch, nachdem der Niederschlag schwarzbraun geworden ist, war schwacher Geruch nach H_2S bemerkbar. Auch scheint hohe Säurekonzentration für die Bildung der Zwischenverbindung vorteilhaft zu sein, da die Fällung des braunen Niederschlages bei höherer Säurekonzentration sehr verzögert ist

⁴ F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., Bd. II. 1943.

und die gelbe bis orange Farbe bis zu 1 Std. zu beobachten ist. Es wurde auch versucht, die Fällung aus Palladiumsulfatlösung in Schwefelsäure durchzuführen (Lösung war praktisch frei von Chlorion), um eine schnellere Fällung des Sulfids zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, daß sich in diesem Falle die Zwischenverbindung bedeutend ausgeprägter bildet und vor allem wesentlich länger, durchschnittlich 3 Tage hält. Erst darnach tritt langsam Nachdunkeln ein, und nach 7 bis 9 Tagen hat der Niederschlag die gleiche Farbe angenommen wie die Fällung aus salzsaurer Lösung nach 24 Stdn. Es zeigte sich also, daß salzsaures Medium für die Bildung des Palladiumsulfids vorteilhafter ist als die Fällung aus schwefelsaurer Lösung. Die Filtration des Niederschlages erfolgte auf Blaubandfilter.

Schließlich werden die Sulfidniederschläge der Heiß- und Kaltfärbung 3mal mit heißem Wasser gewaschen, im Porzellantiegel verascht und unter Luftzutritt im Glühofen bei 700° 20 Min. geglüht. Darnach wird zur Luftverdrängung kurz CO₂ durchgeleitet, 10 Min. im H₂-Strom, anschließend wieder 5 Min. im CO₂-Strom geglüht und darnach im CO₂-Strom erkalten gelassen. Ausgewogen wird Pd-Metall.

Die Fällung mit H₂S erfolgte in folgender Weise:

a) *Heißfällung.* In die fast zum Sieden erhitzte Lösung wird durch 15 Min. ein langsamer Strom von H₂S eingeleitet. Die Fällung tritt sofort ein; nach 5 Min. beginnt sich der Sulfidniederschlag grobflockig abzusetzen, und nach weiteren 15 Min. ist die Fällung beendet. Die Farbe des Niederschlages ist schwarz. Filtriert wird auf Weißbandfilter, bei höheren Säurekonzentrationen wegen Trübung auf Blaubandfilter.

b) *Kaltfällung.* In die Lösung wird bei Raumtemperatur durch 2 Stdn. ein langsamer Strom von H₂S eingeleitet. Nach kurzer Zeit erfolgt Schwärzung und nach 1 Std. beginnt sich bereits ein Niederschlag auf dem Boden des Gefäßes abzusetzen. Nach 2 Stdn. ist die Fällung beendet, und die überstehende Lösung ist wie in den vorangehend beschriebenen Fällen bei niedriger Säurekonzentration klar; hier kann mit Weißbandfilter filtriert werden, ansonsten mit Blaubandfilter.

Die Niederschläge werden ebenfalls 3mal mit heißem Wasser gewaschen und in der gleichen Weise behandelt wie in der Anweisung für Thioformamid angegeben.

Zur vergleichenden Fällung wurden stets 40,15 mg Pd in Form der Na₂PdCl₄-Lösung gefällt.

Fällung in der Hitze.

Normalität HCl	Mit Thioformamid		Mit Schwefelwasserstoff	
	gefunden mg	% Fehler	gefunden mg	% Fehler
0,12	39,92	— 0,57	40,15	0,0
0,59	39,69	— 1,15	39,64	— 1,3
1,08	40,21	+ 0,15	39,93	— 0,5
2,04	40,11	— 0,10	39,45	— 1,7
3,98	40,00	— 0,37	39,76	— 0,9
7,83	39,96	— 0,47	40,16	+ 0,02

Fällung in der Kälte.

0,12	39,63	— 1,3	39,71	— 1,1
0,59	39,55	— 1,5	39,94	— 0,5
1,08	39,65	— 1,2	39,42	— 1,8
2,04	39,50	— 1,6	39,52	— 1,5
3,98	39,32	— 2,1	39,71	— 1,1
7,83	39,25	— 2,2	39,79	— 0,9

Aus den angeführten Tabellen ist ersichtlich, daß bei der Heißfällung mit Thioformamid die Werte bei einer Säurekonzentration von 1 bis 4 n zumindest gleichwertig sind mit den unter gleichen Bedingungen mit H_2S erhaltenen Werten. Bei der Kaltfällung ist dies nicht festzustellen. Die mit Thioformamid erhaltenen Resultate sinken mit zunehmender Säurekonzentration; auch dies ist wohl als Zeichen für die Bildung einer Zwischenverbindung anzusehen, für deren Zustandekommen höhere Säurekonzentration und tiefe Temperatur vorteilhaft ist. An der analytischen Brauchbarkeit der Fällungsmethode mit Thioformamid in der Hitze ist nicht zu zweifeln. Diese Methode steht der Fällungsmöglichkeit mit H_2S an Genauigkeit in keiner Weise nach. Zudem kommt weiters die bedeutend leichtere Ausführbarkeit einer Fällung mit Thioformamid gegenüber einer Fällung mit H_2S . Sämtliche Fällungen wurden auf dem Arbeitstisch ohne Säureabzug ausgeführt. Geruchsbelästigung war kaum gegeben. Die Niederschläge mit Thioformamid fallen sehr rasch und grobflockig aus und sind mindest ebensogut, meistens besser filtrierbar und auswaschbar wie die durch H_2S erzeugten Niederschläge.

Für Lösungen mit unbekanntem Gehalt an Pd zeigt sich, daß 1 bis 2 n an Säure am günstigsten für eine Fällung mit Thioformamid in der Hitze ist. Aus diesem Grunde ist es günstig, zu der schwach sauren Palladiumsalzlösung 10 ml konz. 37%ige Salzsäure auf je 100 ml Fällungsvolumen zuzugeben. Außerdem soll möglichst für je 40 mg Pd 1 ml 10%ige Thioformamidlösung verwendet werden, weil in diesem Falle die Fällung des Sulfids am schnellsten erfolgt und die überstehende Lösung vollkommen klar und farblos ist, während bei allzu großem Überschuß an Fällungsmittel eine Trübung bemerkbar ist, die aber nicht von ausgeschiedenem Schwefel herrührt. Überschuß an Fällungsmittel bis zum 5fachen stört jedoch nicht. Es ist daher zweckmäßig, zunächst eine Grobbestimmung auszuführen oder durch einen qualitativen Vorversuch die günstigste Menge des Fällungsmittels für eine klar überstehende Lösung zu ermitteln.

In der angegebenen Weise durchgeführte Fällungen von verschiedenen Mengen Palladium ergaben folgende Werte:

Angewendet mg Pd	Gefunden mg Pd	% Fehler
253,4	253,4	0,0
160,3	159,7	— 0,4
121,1	121,4	+ 0,2
80,2	79,95	— 0,3
28,97	28,87	— 0,4

Zusammenfassung.

Palladium wird mit Thioformamid als Sulfid gefällt. Die Niederschläge fallen rasch aus und sind sehr gut filtrier- und auswaschbar. Geruchsbelästigung ist kaum gegeben. In der Hitze beträgt die Fällungsdauer 2 bis 3 Min. In der Kälte erfolgt Bildung einer Zwischenverbindung; daher ist Heißfällung vorzuziehen. Beleganalysen für Fällungen bei verschiedenen Säurekonzentrationen und mit verschiedenen Mengen Palladium werden angeführt.