Ueber chemische Eigenschaften und das Verbindungsgewicht des Palladiums;

von *Richard Amberg*.

Einleitung.

Das Atomgewicht des heute seit einem Jahrhundert bekannten¹⁾ Palladiums ist noch mit einer verhältnissmässig grossen Unsicherheit behaftet. Zwar liess es sich schon nach seiner ersten Bestimmung durch Berzelius zwanglos in das periodische System einordnen, und so erklärt es sich, dass dieser Werth erst 60 Jahre nach den Untersuchungen des schwedischen Forschers zum Gegenstande einer Nachprüfung wurde; bei wiederholten Neubestimmungen jedoch, auf die ich weiter unten näher einzugehen habe, stellten sich in der Folge so grosse Unterschiede zwischen den einzelnen Werthen heraus, dass der internationale Atomgewichtsausschuss noch keine Entscheidung zu treffen vermochte und in seinen Berichten sowohl 1903²⁾ wie 1904³⁾ neue Messungen dieser Grösse als erwünscht bezeichnete.

Einer Anregung des Herrn Geheimrath Classen folgend, widmete ich mich dieser Aufgabe.

Die genaue Messung chemischer Verhältnisse erfordert vor allem Einfachheit der Operationen und Beschränkung fremder Reagentien auf ein Minimum. Beides gewährleistet die elektro-

¹⁾ Von Wollaston als Element gekennzeichnet: Philos. Trans. 1804, 419—430.

²⁾ 1. Bericht, Clarke, Thorpe, Seubert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 5; sowie Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**, 241 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, Heft 51.

³⁾ 2. Bericht, Clarke, Moissan, Seubert und Thorpe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 7—10.

lytische Methode, die sich unter Führung Classen's und seiner Schüler seit dem Jahre 1881 zu hoher Vollkommenheit entwickelt hat. Sie ist auch schon wiederholt im hiesigen Laboratorium auf die Bestimmung von Atomgewichten, theils zur quantitativen Fällung⁴⁾, theils zur Reindarstellung⁵⁾ eines Metalls angewandt worden. Es lag also nahe, die elektrolytische Abscheidung des Palladiums aus einer wohlcharakterisirten Verbindung zu versuchen.

Wie hier durch die elektrische Energie ein Fällungsreagens überflüssig wird, so führt die weitere Verfolgung dieses Gedankens zur Bestimmung von Atomgewichten mit rein physikalischen Hilfsmitteln. Während nun letztere bisher nur in roher Weise zur Entscheidung zwischen einem analytisch gefundenen Werthe und irgend einem Vielfachen desselben zu Rathe gezogen werden konnten, lieferten vor kurzem Runge und Precht⁶⁾ ein glänzendes Beispiel für die genaue Ermittlung des Atomgewichts eines Elementes aus physikalischen Constanten. Leider lässt sich diese spectroscopische Methode, wie mir Herr Prof. Dr. Precht freundlichst mittheilte, gegenwärtig nicht ohne erhebliche Schwierigkeiten auf die Metalle der Platingruppe anwenden, da die Zerlegung ihres Spectrums im Zeemann-Effect nicht in derart charakteristischer Weise erfolgt, wie in den Gruppen der Alkalien und der alkalischen Erden.

Demnächst führte mich die Erwägung, dass das Atomgewicht des Silbers mit ausserordentlicher Genauigkeit bekannt ist, sowie der Ausspruch von Stas⁷⁾, „dass das leicht wägbare

⁴⁾ Bongartz und Classen, Ueber das Atomgewicht des Zinns, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2900—2909 (1888).

⁵⁾ Classen, Ueber das Atomgewicht des Wismuts, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 938 (1890).

⁶⁾ Physik. Zeitschr. **4** (1903), Nr. 10, Seite 285—287 und 752.

⁷⁾ Oeuvres complètes I, 325 (Erdmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 127 ff.).

Silber mit seinen hervorragenden analytischen Eigenschaften als Grundpfeiler aller Atomgewichtsbestimmungen gelten müsse“, zu Versuchen, durch denselben elektrischen Strom äquivalente Mengen Silber und Palladium abzuscheiden und so Palladium direct auf Silber zu beziehen. Dieselben hatten aber ebenso wie die von Pfeifer⁸⁾ mit Antimon in gleicher Absicht angestellten kein befriedigendes Ergebniss⁹⁾, und ich verzichte vorläufig auf ihre Wiedergabe, da sich gegen Schluss der Arbeit Folgerungen ergaben, die bei einer erneuten Inangriffnahme dieses Problems mehr Aussicht auf Erfolg versprechen.

Endlich war noch der Gedanke zu berücksichtigen, durch die vollständige Analyse einer Sauerstoffverbindung des Palladiums, oder, wenn diese sich beim Trocknen zersetzen sollte, durch eine Metall- und eine volumetrische Sauerstoffbestimmung das Atomgewicht des ersteren ohne Zwischenglieder in Beziehung zu setzen zu der jetzt wohl von der Mehrzahl der Naturforscher anerkannten Einheitsgrundlage der Atomgewichte. Nach Frenkel¹⁰⁾ ist dies jedoch nicht ausführbar; er schreibt darüber¹¹⁾: „Der Versuch, den Sauerstoff der Substanz direct durch Erhitzen im luftfreien Kohlensäurestrom und Auffangen über Natronlauge zu bestimmen, führte nicht zum Ziel.“ Ausserdem waren die Oxyde und Hydroxyde schwer chlorfrei herzustellen.

Somit schien die Anwendung der elektrolytischen Methode, die sich durch die oben genannten Vorzüge besonders empfiehlt, gerathen. Da die in der Literatur vorhandenen Angaben für den vorliegenden Zweck nicht ausreichten, galt es zunächst, eine brauchbare galvanische Fällung des Palladiums auszuarbeiten, über die ich weiter unten berichten werde.

⁸⁾ Diese Annalen **209**, 161—184.

⁹⁾ Es fand sich kein Elektrolyt, der den Verlust an der Kathode vollständig durch Lösen der Anode decken konnte.

¹⁰⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **1**, 217—239 (1892).

¹¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **1**, 232.

Historisch-kritischer Theil.

Ueber das Verbindungsgewicht des Palladiums liegen bis jetzt folgende Bestimmungen vor¹²⁾:

Tab. 1.

Jahr	Autor	Aus dem Verhältniss	I. H = 1 O = 15,96	II. H = 1 O = 15,88	III. H = 1,008 O = 16,00
1813	Berzelius	Pd : S Pd : HgCl ₂			113,8 112,6
1826	Berzelius	Pd : S			114,3
1828	Berzelius	K ₂ PdCl ₄ : Pd K ₂ PdCl ₄ : Cl ₂ K ₂ PdCl ₄ : K ₂ Cl ₂	106,2	105,7	106,5
1847	Quintus Leilius	K ₂ PdCl ₄ : Pd	111,88		
1889	Keiser	Pd(NH ₃ Cl) ₂ : Pd	(106,35) 106,27	105,72	106,54
1892	Bailey u. Lamb	Pd(NH ₃ Cl) ₂ : Pd Pd(NH ₃ Cl) ₂ : Cl ₂	105,459	104,914	105,731
1892	Keller u. Smith	Pd(NH ₃ Cl) ₂ : Pd	106,914	106,364	107,191
1893	Joly und Leidié	K ₂ PdCl ₄ : Pd	105,438	104,909	105,709
1894	Keiser u. Breed	Pd(NH ₃ Cl) ₂ : Pd	106,246	105,685	106,518
1899	Hardin	Pd(C ₆ H ₅ NH ₂ Cl) ₂ : Pd } Pd(C ₆ H ₅ NH ₂ Br) ₂ : Pd } PdBr ₄ (NH ₄) ₂ : Pd }	106,746	106,211	107,014

Der in Klammern gesetzte Werth wurde von Keiser¹³⁾ später widerrufen, da er seine Wägungen nicht auf das Vacuum bezogen hatte, und durch den darunter befindlichen, mit Berücksichtigung dieser Correction erhaltenen ersetzt.

¹²⁾ Herr Prof. Dr. Seubert hatte die Güte, mir die Vollständigkeit dieser Tabelle zu bestätigen.

¹³⁾ Amer. chem. Journ. **16**, 20 (1894).

Ich werde im Folgenden nur mit den Atomgewichten $H = 1,008$; $O = 16,00$ rechnen.

Die erste näherungsweise Angabe über das Atomgewicht des Palladiums verdanken wir Berzelius¹⁴⁾. Da man nur ein Oxyd und eine Schwefelungsstufe kenne, so vermuthet er, dass sie aus je einem Atom von jedem Element zusammengesetzt seien. Aus der Sättigung von Palladium mit Schwefel folgt dann ein Atomgewicht von 114,3. Aus älteren Versuchen¹⁵⁾, Palladium mit Schwefel zusammenzuschmelzen und Palladiumchlorür mit Quecksilber zu reduciren, folgerte er die Zahlen 113,8 bzw. 112,6. Bald aber ersetzte er alle früheren Bestimmungen durch die Reduction des „lange bekannten Doppelsalzes“ Kaliumpalladiumchlorür mittelst Wasserstoffgas¹⁶⁾. Der Chlorgehalt dieses Salzes liess sich nicht bestimmen, weil es beim Erwärmen, bevor sämmtliches Wasser ausgetrocknet ist, unter Bildung von Salzsäure und Palladiumoxyd zerfällt. Das Atomgewicht wurde daher aus dem Gehalt des Salzes an Metall und an Chlorkalium berechnet und aus derjenigen Messung, die nach Berzelius' Dafürhalten der Wahrheit am nächsten kommt, zu 106,5 gefunden¹⁷⁾.

Das von Berzelius benutzte Metall stammt aus dem Ural, da seine letzterwähnte Untersuchung im Auftrage der russischen Regierung unternommen war. Ueber die definitive Reindarstellung giebt er jedoch nichts an.

Lange Zeit begnügte man sich mit dieser einzigen Messung, bis Keiser¹⁸⁾ als erster eine Neubestimmung unternahm. Ueber

¹⁴⁾ Poggendorff's Annalen **8**, 180 (1826).

¹⁵⁾ Königl. Vetensk. Akad.-Handl. 1813, Seite 204.

¹⁶⁾ Poggendorff's Annalen **13** (1828): Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle und über das Verfahren zur Zerlegung der natürlichen Platinlegirungen oder Platinerze.

¹⁷⁾ Hardin giebt in seiner Aufzählung dafür die Zahl 106,22, die anscheinend irrthümlich aus einer Berechnung nach der Einheit von Meyer und Senbert herübergenommen ist.

¹⁸⁾ On the Redetermination of the Atomic Weight of Pd: Amer. chem. Journ. **11**, 398—403 (1889) und Chemical News Nr. 59, 262.

Herkunft und Reindarstellung seines Metalles giebt er nichts an und geht sofort zur Beschreibung der Methode über, durch die er das gelbe Palladosaminchlorid rein erhielt. Dieses Salz diente ihm als Grundlage seiner Messung; es war leicht darzustellen, zeichnete sich durch relative Beständigkeit und vor dem Kaliumpalladiumchlorür vor allem dadurch aus, dass es so trocken zu erhalten war, wie bei den aus Lösungen gefällten Körpern überhaupt möglich ist¹⁹⁾, während Ammoniumpalladiumchlorür und Ammoniumpalladiumchlorid sich ähnlich wie die Kalium- und Natriumdoppelsalze zersetzen, bevor sie trocken sind.

Das mit gasförmiger Salzsäure aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Palladosaminchlorid wurde in einem Strome reinen Wasserstoffgases reducirt. Der Vorgang verläuft schon bei niedriger Temperatur nach dem Schema:

nach seiner Beendigung wurde das Chlorammonium durch stärkeres Erhitzen verflüchtigt und, nachdem Schiffchen und Inhalt etwas abgekühlt waren, wurde der Wasserstoff durch einen Strom trockner Luft ersetzt, in dem man nun erkalten liess. Diese Unbestimmtheit der Temperaturangabe kann möglicherweise einen Fehler verdecken, denn es ist, wie weiter unten gezeigt werden soll, durchaus nicht gleichgültig, bei welcher Temperatur man die Gase umwechselt; bei zu niedriger Temperatur kann Wasserstoff im Palladium zurückbleiben, bei zu hoher leicht sogar Oxydation des Palladiums eintreten. Aus dem Verhältniss des Metalls zur angewandten Salzmenge berechnet Keiser das Atomgewicht nach zwei Versuchsreihen, zu deren zweiter das in der ersten reducirte Palladium verwandt wurde, zu 106,54²⁰⁾.

Drei Jahre später erschienen zwei Arbeiten über den gleichen Gegenstand, die uns im Gegensatz zu Keiser's Darstellung eine eingehendere Kenntniss der Vorbehandlung bezw.

¹⁹⁾ Vergl. Berzelius, diese Annalen **46**, 241.

²⁰⁾ Nach späterer Reduction der Wägungen auf den leeren Raum: Amer. chem. Journ. **16**, 20 (1894).

Vorgeschichte ihres Materials vermitteln. Bailey und Lamb²¹⁾ hatten, unabhängig von Keiser, ebenfalls im Palladosamminchlorid ein für die Zwecke der Atomgewichtsbestimmungen geeignetes Salz gefunden, nachdem sich Palladocyanid, Palladoammoniumcyanid und Palladokaliumchlorid als ungeeignet erwiesen hatten.

Das Ausgangsmaterial bildeten Rückstände der Sheffield Smelting Company, die 95 pC. Palladium, geringe Mengen anderer Metalle und im Rest wesentlich Kupfer und Eisen enthielten. Das Metall wurde durch Ueberführung in das Cyanür, Glühen des letzteren und mehrmals wiederholte Fällung als Palladokaliumchlorid und als Palladosamminchlorid gereinigt und nach jeder Fällung im Wasserstoffstrome reducirt. Die Verfasser geben Belege für die grosse Luftbeständigkeit des Palladosamminchlorids.

Chlorbestimmungen ergaben unbrauchbare Werthe mit noch grösseren Abweichungen als die von mir berechneten (siehe Seite 303), ebenso wurde eine Bestimmung des Ammoniaks durch Abdestilliren mit Natronlauge ohne Erfolg versucht.

Das im Wasserstoffstrome erhaltene Metall führten die Verfasser mit dem Porzellanschiffchen, in dem es sich befand, in ein Porzellanrohr über. Dieses wurde evacuirt und dann in einem Holzkohlenofen der Rothglühhitze ausgesetzt; unterdess konnten noch zwei Stunden lang mit einer Sprengel'schen Pumpe Gase aus dem Rohre abgesaugt werden²²⁾.

Der Unterschied zwischen dem grössten und dem kleinsten Werth für das Atomgewicht beträgt 0,631 und das Mittel ist 105,731. Es scheint also bei den grossen Fehlern unbekannten Ursprungs die Angabe der Wägungen auf 10^{-6} g und der dritten Decimale im Endwerthe, selbst wenn die nach der Beschreibung ausgezeichnete Wage und sorgfältige Arbeit eine solche Genauigkeit gestattet, mindestens überflüssig.

²¹⁾ Journ. chem. Soc. **61** (Transact.), 745—753 (1892).

²²⁾ Dieselben können vielleicht auch aus dem Brennmaterial stammen.

Die fast gleichzeitig mit dieser letzten erschienene Neubestimmung ist die von H. F. Keller und E. F. Smith²³⁾, ebenfalls durch Analyse von Palladosamminchlorid. Das Resultat weicht von dem Keiser's nach der entgegengesetzten Seite ab wie das vorhergehende. Da die Verfasser bei dem letzteren einmal ungenügende Reinigung des Metalls, sodann mechanische Verluste während der Analyse vermuthen, schlagen sie ganz andere Wege der Reindarstellung und der Analyse ein: 28 g Palladium in Blechform — zum ersten Male eine Angabe über die zur Verfügung stehende Menge — waren von Heraeus zweimal durch Versetzen der Königswasserlösung mit Chlorammonium, Filtriren und Ausfällen des Metalls mit Eisen und ebenso oft durch Glühen des Palladosamminchlorids raffiniert worden und enthielten nach Angabe von Heraeus noch Kupfer und Platin, nach Analysen der Verfasser ausserdem Rhodium, Gold und Eisen „in bemerkenswerthen Mengen“. Die weitere Raffination bestand in wiederholtem Fällen des Metalls als Palladosamminchlorid, als Palladocyanid, immer mit nachfolgender Reduction im Wasserstoffstrom, im Behandeln der salzsauren Lösung mit schwefliger Säure und Rhodankalium und endgültiger Reduction mit Ameisensäure.

Für die Analyse des Salzes bedienten sich Keller und Smith als die Ersten einer elektroanalytischen Methode, die sie zwei Jahre früher²⁴⁾ ausgearbeitet hatten (vergl. Seite 272).

Differenz zwischen Maximum und Minimum 0,070.

Das Mittel aus zwei Versuchsreihen von drei bezw. sechs Versuchen ist 107,18.

Die Wägungen wurden nicht auf das Vacuum bezogen, und es ist schade, dass eine im experimentellen Theile mit soviel Mühe durchgeführte Untersuchung durch Nichtberücksichtigung dieser kleinen Correction an Werth einbüsst.

Die Verfasser geben dann noch drei nach der Methode von Keiser angestellte Versuchsreihen wieder, die niedrigere

²³⁾ Amer. chem. Journ. **14**, 423—434 (1892).

²⁴⁾ Amer. chem. Journ. **12**, 212 (1890).

Werthe liefern und deshalb unberücksichtigt bleiben, und zwei Versuche, in denen Schwefelwasserstoff über das Salz geleitet wird und Schwefelpalladium entsteht; doch auch diesen legen sie weniger Werth bei. Sie führen auch eine Analyse des sehr unreinen Productes an, das Keiser²⁵⁾ als Ausgangsmaterial gedient haben soll, werden aber später²⁶⁾ darüber belehrt, dass das Palladium des Letzteren gar nicht aus der angenommenen Quelle stammt.

Joly und Leidié hatten ein Verfahren²⁷⁾ ausgearbeitet, mit Hülfe von salpetrigsaurem Kalium die Metalle Rhodium, Blei, Wismuth, Zinn, Kupfer und Eisen von Platin und Palladium zu trennen und wandten es an, um aus Fabrikationsrückständen der Firma Matthey, Johnson & Co. in London 378 g Kaliumpalladiumchlorür so rein als möglich darzustellen. Mit diesem wurde die Bestimmung des Atomgewichts ausgeführt, aber nur kurz beschrieben²⁸⁾. Die Verfasser trocknen das Kaliumpalladiumchlorür bei 100°, ohne die Erfahrungen von Berzelius²⁹⁾ sowie von Bailey und Lamb mit diesem Salze zu beachten, und ziehen sein Gewicht mit in Rechnung. Eine Versuchsreihe wurde mit einem Präparate ausgeführt, das nur im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet war, jedoch wieder verworfen, als sich herausstellte, dass dieses Salz bei weiterem Trocknen noch 0,23 pC. Wasser verlor. Auch Joly und Leidié bedienten sich der Elektrolyse, aber einer von der der Amerikaner ganz verschiedenen Methode (siehe Seite 281).

Während die Bestimmungen des Chlorkaliumgehaltes zu ungenau ausfielen, lieferte ihnen die elektrolytische Methode in nur vier Versuchen das auf den leeren Raum reducirte Atomgewicht 105,709 als vorläufiges Ergebniss.

²⁵⁾ loc. cit.

²⁶⁾ Amer. chem. Journ. **16**, 23, Anmerk. 1.

²⁷⁾ Compt. rend. **112**, 1259 (1891).

²⁸⁾ Compt. rend. **116**, 146—148 (1893).

²⁹⁾ Siehe diese Abhandlung Seite 239.

Keiser wiederholte nun in Gemeinschaft mit Breed³⁰⁾ seine von den Einen für zu hoch, von den Anderen für zu niedrig erklärte Bestimmung von 1889 mit der grössten Sorgfalt und gelangte zu fast demselben Werthe wie früher. Die Verfasser brachten jetzt zwei von einander unabhängige Methoden der Raffination in Anwendung. Einmal wurde das aus den früheren Analysen hervorgegangene Palladium in der Form des Clorürs einer doppelten Destillation im Chlorstrome unterworfen, zum anderen wurden circa 15 g Palladiumfolie sorgfältig auf nassem Wege raffinirt und eine Anzahl Verbesserungen an den bisher gebräuchlichen Methoden angebracht.

Aus beiden Metallproben wurde Palladosamminchlorid be-reitet und im Wasserstoffstrome reducirt.

Als Endwerth ergibt sich unter Berücksichtigung der Vacuumcorrection 106,518.

Die jüngste Bestimmung rührt von Hardin³¹⁾ her, der einige neue organische Palladosamminverbindungen dargestellt hatte und aus der Analyse zweier dieser Körper sowie des Ammoniumpalladiumbromürs das Atomgewicht neu ermittelte. Die Reindarstellung des Metalls geschah aus etwa 25 g handelsüblichem Palladium genau nach der Methode von Keller und Smith, wobei die Erfahrungen von Keiser und Breed nicht benutzt zu sein scheinen. Bei der Analyse verfuhr er ähnlich wie Keiser, jedoch folgte auf die Reduction im Wasserstoffstrome ein zweistündiges Erhitzen im Luftstrome, durch welches etwa abgeschiedener Kohlenstoff — es konnte keiner bemerkt werden — verbrannt werden sollte. Zuletzt wurde wieder Wasserstoff übergeleitet „und endlich in einem Luftstrome abgekühlt, um jede Occlusion von Wasserstoff zu verhüten“, woraus wieder die Temperatur des Ueberganges von einem Gasstrome zum andern nicht zu ersehen ist. Das Metall

³⁰⁾ Amer. chem. Journ. **16**, 20—28 (1894).

³¹⁾ Amer. chem. Journ. **21**, 943—955 (1899): Derivatives and Atomic Mass of Palladium.

war fast silberweiss. Auch Hardin versuchte anfänglich, jedoch vergebens, die flüchtigen Producte in Silbernitrat aufzufangen und das Chlor zu bestimmen.

Er analysirte das symmetrische Diphenylpalladosamminchlorid, das entsprechende Bromid und das von Smith und Wallace³²⁾ dargestellte Ammoniumpalladiumbromür.

Der auf das Vacuum bezogene Mittelwerth aus 16 Versuchen ist 107,014, ein ausserordentlich hoher Werth, dessen Abweichung von den anderen nach Hardin in der Verschiedenheit der Reinigungsmethoden beruhen soll.

Fehlerquellen. Hiermit sind die Arbeiten wiedergegeben, die für den Vergleich überhaupt in Betracht kommen³³⁾. Aus einer Uebersicht über die Angaben, aus denen bisher das Atomgewicht des Palladiums abgeleitet worden ist, ergibt sich die grosse Abweichung der einzelnen Werthe von einander, deren grösste rund 1,5 Einheiten beträgt.

Berzelius	106,5
Keiser	106,54
Bailey und Lamb	105,73
Keller und Smith	107,19 Maximum
Joli und Leidié	105,71 Minimum
Kaiser und Breed	106,52
Hardin	107,01

Als arithmetisches Mittel, das aber wenig Anspruch auf Wahrscheinlichkeit hat, ergibt sich 106,46.

1) Eine mögliche Fehlerquelle ist die Beladung des Palladiums mit Wasserstoff, mit der sich eine ganze Anzahl den

³²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 38 (1894); Amer. chem. Journ. **16**, 465 (1894).

³³⁾ Berzelius erklärt selbst seine ersten Zahlen für falsch, und über Quintus Icilius wird wohl mit Recht von Keller und Smith gesagt: „Der von Quintus Icilius, Inaug.-Dissert. 1847, aus seiner Analyse von Kaliumpalladiumchlorür berechnete Werth weicht so sehr von den Ergebnissen aller anderen Forscher ab, dass er kaum ernstliche Beachtung verdient.“

obigen zeitlich parallel gehender Arbeiten beschäftigt³⁴⁻⁴⁰). Während der sogenannte Palladiumwasserstoff früher häufig als chemische Verbindung angesprochen wurde, ist es nach den neueren Arbeiten³⁷⁻³⁹) sehr wahrscheinlich, dass wir in demselben eine feste Lösung zu sehen haben. Und neuerdings sprechen gegen die erstere Annahme die Eigenschaften der von Moissan dargestellten Metallhydrüre, die, bis jetzt zwar nur von den Metallen der ersten Gruppen des periodischen Systems bekannt, den Charakter von ausgesprochenen Nichtleitern zeigen, während mit Wasserstoff beladenes Palladium immer metallische Eigenschaften bewahrt. Die Curve von Hoitsema (loc. cit. Seite 35) zeigt, wie bei constantem Druck, auf den es hier allein ankommt, die Concentration des Wasserstoffs im Palladium von der Temperatur abhängt, wie sie zwischen 140—150° selbst bei 760 mm Druck schon sehr klein wird und Dewar (Anmerkung 40) findet, dass Palladium oberhalb 145° bei atmosphärischem Druck keinen Wasserstoff mehr aufnimmt. Wird nun das aus der Analyse hervorgehende Metall an der Luft oder gar im Luftstrome getrocknet, so ist der Partialdruck des Wasserstoffs so gering, dass merkliche Mengen dieses Gases nicht mehr occludirt bleiben können, ein Schluss, der durch die Versuche von Böttger⁴¹), Keller und Smith⁴²), Hempel⁴³), sowie durch meine später zu beschreibenden vollkommen bestätigt wird. Graham, Böttger und Andere geben auch an, dass Palladiumblech in weit geringerem Grade Wasserstoff ab-

³⁴) Graham, Poggendorff's Annalen **136**, 318 (1869).

³⁵) Berliner, Wiedemann's Annalen **35**, 808 (1888).

³⁶) A. Krakau, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 395, Referat (1895).

³⁷) Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 1—43 (1895).

³⁸) Mond, Ramsay und Shields, Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 325—328 (1898).

³⁹) Winkelmann, Drude's Annalen der Physik **6**, 115 (1901).

⁴⁰) Dewar, Proc. chem. Soc. 192—198 (1896/97).

⁴¹) Journ. f. pract. Chem. **117**, 193—199 (1874).

⁴²) Amer. chem. Journ. **14**, 430 f. (1892).

⁴³) Gasanalyt. Methoden, 3. Aufl., Seite 163.

sorbirt als feiner vertheiltes Metall, so dass diese Erscheinung in die elektrolytischen Methoden, in denen glattes festhaftendes Metall entsteht, keinen Fehler bringt. Wohl aber könnte die Aufnahme von Wasserstoff da indirect einen Fehler veranlassen, wo schwammförmiges Palladium durch Reduction im Wasserstoffstrome entstanden ist und der letztere nun, anstatt durch ein indifferentes Gas. durch Luft verdrängt wird. Palladiummohr und -schwamm nehmen nämlich bis zum 1000fachen ihres Volumens an Wasserstoff auf und erwärmen sich bei plötzlicher Abgabe desselben so stark, dass wieder Palladiumoxydul entsteht (siehe auch Hempel loc. cit.), ja ich konnte sogar, nachdem eine grössere Menge Palladium im Wasserstoffstrome reducirt und auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt war, beim Durchgiessen dieses Metalls durch die Luft eine wohl 30 cm lange Stichflamme aus dem Rohre Herausschiessen sehen, in welchem die Reduction stattgefunden hatte. Nimmt man also das Umwechseln der Gasströme nicht innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles vor, so kann leicht die beschriebene Erscheinung das Ergebniss unsicher gestalten. Aus keiner der oben citirten Bestimmungen ist aber zu ersehen, wie weit diese Fehlerquelle, die eine Erhöhung des Werthes zur Folge haben müsste, eine Rolle gespielt haben kann; nur Joly und Leidié haben das Metall im Kohlensäurestrome abgekühlt und sie dadurch vollständig vermieden.

2) Das aus Glühoperationen hervorgehende Metall kann möglicherweise feste Körper eingeschlossen halten, die das Ergebniss weit erheblicher beeinflussen würden als Gaseinschlüsse. Hierdurch wäre vielleicht der sehr hohe Werth von Hardin zu erklären, der die grossen Mengen Kohlenstoff seiner Substanzen nach vollzogener Reduction erst durch starkes Glühen in Luft vollständig beseitigt glaubte. Immerhin ist hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass kleine Theile Kohlenstoff von Metall dicht umhüllt und so jeder weiteren Reaction entzogen sein würden. Aus den Versuchen von Keiser und Breed geht hervor, dass das nach der Methode von Keller

und Smith gereinigte Metall hartnäckig eine das Salz dunkler färbende Substanz, vermuthlich Schwefel, festhält, der dann das Ergebniss der letzteren Autoren, sowie Hardin's im selben Sinne beeinflusst hätte.

3) In zwei Fällen scheint ein Wassergehalt des Ausgangskörpers den Endwerth zu niedrig ergeben zu haben: Bailey und Lamb haben zwar im Vacuum, aber bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, während es mir nicht gelungen ist, dasselbe Salz in einem Vacuum von 6 mm Quecksilber über Phosphorpentoxyd bei 20° so zu trocknen, dass es nicht bei 100° und Atmosphärendruck noch Wasser abgegeben hätte. Joly und Leidié haben das Gewicht des Kaliumpalladiumchlorürs in die Rechnung eingeführt, dessen Unbrauchbarkeit von Berzelius sowie Bailey und Lamb schon erwiesen war⁴⁴⁾, sodass Berzelius selbst das Gewicht des Metalls auf das des übrig bleibenden Chlorkaliums bezog. Bailey und Lamb sowie Joly und Leidié zeigten aber ferner, dass die exacte Wägung des gesammten Chlorkaliums eine äusserst schwierige Operation sei, und nach Erdmann⁴⁵⁾ müsste sich dabei eine so grosse Menge Kalium verflüchtigt haben, dass man schliesslich das noch heute als Mittelwerth geltende Resultat von Berzelius nur als eine glückliche Combination recht erheblicher Fehlerquellen anzusehen hätte. Ueber den Reinheitsgrad seines Palladiums haben wir nicht den geringsten Anhaltspunkt. Bei den drei übrigen mit wohl genügend trockenem Palladosamminchlorid ausgeführten Bestimmungen scheint die Ursache der Abweichungen hauptsächlich in der analytischen Methode zu liegen, da Keiser nach mehrfach veränderten Reinigungsverfahren mit derselben analytischen Methode auch immer zu fast identischen Ergebnissen kommt, während Keller und Smith durch die elektrolytische Methode zu ganz anderen Werthen

⁴⁴⁾ Vergl. auch die kritische Besprechung nebst Tabelle von W. Fresenius, *Zeitschr. f. analyt. Chem.* **32**, 636—645 (1893).

⁴⁵⁾ Zur Einheit der Atomgewichte, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **27**, 127 (1901).

geführt werden; doch lässt sich eine sichere Entscheidung vor der Hand nicht treffen.

Von der Erzeugung reinen Wasserstoffgases abgesehen, giebt auch keiner der erwähnten Autoren die Darstellungsweise der von ihm benutzten reinen Reagentien an, deren Kenntniss z. B. für die Beurtheilung der von Keller und Smith sowie Joly und Leidié angewandten Elektrolyte wünschenswerth wäre. Auffallend ist, dass sowohl der grösste als auch der kleinste der oben angegebenen Werthe mit Hülfe einer elektrolytischen Methode gefunden worden ist, eine Thatsache, die das Interesse an einer wiederholten Anwendung der letzteren noch erhöht.

Weitere Trennungs- und Reinigungsmethoden. Die im Vorstehenden erwähnten Methoden zur Reindarstellung des Palladiums sind grösstentheils aus schon bekannten Trennungsmethoden⁴⁶⁾ der Platinmetalle hervorgegangen, von denen die hierher gehörigen noch kurz Erwähnung finden mögen.

Henry St. Claire Deville und H. Debray⁴⁷⁾ gelangen in der seiner Zeit für die Industrie der Platinmetalle hochbedeutenden Arbeit auf folgende Weise zum Palladium. Nachdem der Sand und das Osmiridium mit Silbor entfernt sind, werden Platin und Iridium als Salmiakdoppelsalze gefällt, so dass im Rest noch Palladium, Eisen, Kupfer, Gold und Rhodium zu vermuthen sind. Die eingedampften Lösungen dieser Metalle werden mit concentrirtem Schwefelammonium und Schwefelblumen behandelt und nach dem Eintrocknen in reducirender Atmosphäre geglüht, wobei die Edelmetalle als solche, Kupfer und Eisen als Schwefelverbindungen zurückbleiben. Palladium, Kupfer und Eisen werden nun bei 70° in concentrirter Salpetersäure gelöst und durch Glühen der eingedampften Lösung und Lösen der

⁴⁶⁾ Eine Zusammenstellung derselben findet sich in Classen, Ausgew. Methoden der analytischen Chemie I, 282 ff.

⁴⁷⁾ Du Platine et des Métaux qui l'accompagnent, Ann. chim. phys. [3] 56, 385—496 (1859).

Oxyde von Kupfer und Eisen in Salzsäure von einander getrennt (loc. cit. Seite 445 f.).

Wolcott Gibbs⁴⁸⁾, der auch eine vollständige Zusammenstellung der älteren Literatur über die Analyse der Platinmetalle giebt, macht zum ersten Male von dem Doppelsalze des Kaliumnitrits mit Palladiumnitrit Gebrauch und arbeitet damit den Untersuchungen von Joly und Leidié vor.

Bunsen⁴⁹⁾ trennte das Palladium von den übrigen Platinmetallen auf Grund der Löslichkeit des Palladokaliumchlorids und der Unlöslichkeit des entsprechenden Palladisalzes und des Palladiumjodürs.

Endlich kommen noch werthvolle Andeutungen in Betracht, die in den Arbeiten von Cohn und Fleissner⁵⁰⁾, Mylius und Dietz⁵¹⁾, Wilm⁵²⁾, Jannasch⁵³⁾ und Rostosky⁵⁴⁾ sowie in den häufig citirten „Beiträgen zur Chemie der Platinmetalle“ von Claus^{54a)} und endlich in dem Verfahren von Deville, Debray und Stas^{54b)} enthalten sind, nach welchem das Material der internationalen Urmaasse in Paris analysirt worden ist.

Ausser den unten zu erwähnenden *Methoden der elektrolytischen Fällung des Palladiums* von Keller und Smith

⁴⁸⁾ Researches on the Platinum Metals, Amer. chem. Journ. (Sill.) [2] **31**, 63—71 (1861); **34**, 341—356 (1862).

⁴⁹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 265—283 (1868).

⁵⁰⁾ Trennung des Palladiums vom Platin, Monatsh. f. Chemie **17**, 361—364 (1896).

⁵¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3187—3193 (1898).

⁵²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 241 (1882) Ref.; **25**, 220 (1892).

⁵³⁾ Gewichtsanalyse, 2. Aufl. 168 ff. (1904).

⁵⁴⁾ Diss. Heidelberg (1903), ebenso Bettges, Diss. Heidelberg (1902). Zu ⁵³⁾ und ⁵⁴⁾ vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2441—2461 und 2210—2219 (1904).

^{54a)} Dorpat, 1854.

^{54b)} Procès verbaux du comité international des poids et mesures, 1877, 78, 79.

(Seite 273) sowie Joly und Leidié (Seite 281) finden sich noch einige ältere Angaben über diesen Gegenstand⁵⁵⁾.

Wöhler⁵⁶⁾ hat wohl als Erster das elektrolytische Verhalten des Palladiums beobachtet; es läuft in Stahlfarben an, wenn man es als Anode in mit Schwefelsäure leitend gemachtes Wasser taucht; dabei bildet sich ein Superoxyd, das mit Salzsäure Chlor, mit Oxalsäure Kohlendioxyd entwickelt und sich dabei zu einem Oxydulsalze löst. Gleichzeitig scheidet sich am negativen Pol „eine kleine Menge fast schwarzes, amorphes Metall“ ab.

Schucht⁵⁷⁾ bemerkte bei der Elektrolyse einer salpetersauren Palladiumlösung ebenfalls die kathodische Abscheidung eines schwarzen Metalls, dagegen einen sehr festen und bedeutend langsamer auftretenden Beschlag bei der Anwendung alkalischer Lösungen; in beiden Fällen zeigte sich auf der Anode ein röthliches Oxyd.

Bei Classen⁵⁸⁾ ist die Bestimmung des Palladiums nur kurz als der des Platins analog erwähnt. E. F. Smith und Muhr⁵⁹⁾ hatten beobachtet, dass Palladium aus einer cyanalkalischen Lösung erst abgeschieden wird, nachdem der Ueberschuss über die dem Palladium äquivalente Menge Cyankalium zersetzt ist, und darauf eine Methode der Trennung von Gold, das sich vorher abscheiden lässt, gegründet.

Lily G. Kollock⁶⁰⁾ bestätigte später im Laboratorium von Smith diese Methode. Smith⁶¹⁾ versuchte, das Palladium zur Trennung von Iridium aus phosphorsaurer Lösung zu fällen, eine nachher nicht mehr erwähnte und nach meinen Erfahrungen werthlose Methode.

⁵⁵⁾ Vergl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 386 (1904).

⁵⁶⁾ Diese Annalen **146**, 375 (1868).

⁵⁷⁾ Berg- und Hüttenmännische Zeitung **39**, 123 (1880).

⁵⁸⁾ Elektroanalyse, 4. Aufl., Seite 194.

⁵⁹⁾ Amer. chem. Journ. **13**, 417 (1891) sowie Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2175 (1891).

⁶⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **21**, 921 (1899).

⁶¹⁾ Amer. chem. Journ. **14**, 435—437 (1892).

In Smith, *Electro-chemical Analysis*⁶²⁾ ist nach einer fast wörtlichen Uebersetzung der Angaben von Classen noch die Elektrolyse ammoniakalischer Lösungen beschrieben (siehe Seite 272).

Soweit die bekannt gewordenen Methoden der quantitativen Fällung des Palladiums. Daneben finden sich in dem Handbuch der chemischen Technologie von Muspratt einige galvanoplastische Vorschriften, wie das französische Patent von Frantz⁶³⁾ und die Zusammenstellung von Cowper-Cooles⁶⁴⁾ „Notes on the electrodeposition of palladium“. Der letztere Autor erklärt eine 75° F. (= 24°) warme Lösung von Ammoniumpalladiumchlorür für die bestgeeignete und schreibt eine Stromdichte von 0,12 Amp. pro Quadratfuss ($ND_{100} = 0,013$ Amp.) vor, was auch mit meinen Beobachtungen übereinstimmt.

Experimenteller Theil.

Wahl einer geeigneten Verbindung. Angesichts der Erfahrungen, die über das Kaliumpalladochlorid — das Natriumsalz ist zerfliesslich und kommt daher nicht in Frage —, über Palladiumchlorür und -cyanür und die Salze von complexen Palladosamminbasen vorliegen, beabsichtigte ich, die Bestimmung mit Salzen auszuführen, die man nicht durch langsame Krystallisation zu gewinnen brauchte, sondern in mikrokrySTALLINISCHER Form aus Lösungen fällen und ohne Gefahr der Zersetzung bei einer 100° übersteigenden Temperatur trocknen konnte. Das Palladosamminchlorid besteht rund zur Hälfte aus Palladium; das Ergebniss der Atomgewichtsbestimmung muss aber, wie aus der weiter unten folgenden Gleichung hervorgeht,

⁶²⁾ 3. Aufl., Seite 106 (Philadelphia 1902). Die hier und in den anderen citirten Arbeiten des Verfassers gegebenen Literaturnachweise sind mit zahlreichen, das Nachschlagen sehr erschwerenden Druckfehlern durchsetzt.

⁶³⁾ Bull. soc. chim. **25**, 576 (1876).

⁶⁴⁾ Chem. News **79**, 280 (1899).

um so genauer ausfallen, je kleiner der procentische Gehalt des Körpers an Metall ist. Daher wurde versucht, Verbindungen des Palladiums mit organischen Basen von hohem Molekulargewicht herzustellen, und obwohl sich dieselben als zur elektrolytischen Zersetzung durchaus ungeeignet erwiesen, sind die Ergebnisse immerhin bemerkenswerth: Die Amminchloride des Palladiums mit organischen Basen lassen sich erhalten durch Zusatz der flüssigen oder in Wasser oder Alkohol gelösten Base zur salzsauren Lösung des Palladiums oder des Chlorhydrates der Base zu annähernd neutraler Palladiumchlorürlösung. Ist der entstehende Körper im Ueberschuss der Base löslich, wie beim Pyridin, so wird er genau wie das einfache Ammoniaksalz durch Salzsäuregas wieder gefällt. Bekannt ist, dass sowohl aliphatische wie aromatische Amine als auch aromatische Körper, die den Stickstoff im Kern enthalten, Metallamminbasen bilden, dagegen scheint der Einfluss nicht-basischer Substituenten neben der basenbildenden Gruppe noch nicht untersucht zu sein. So versagte die Reaction z. B. bei Verwendung von Anthranil- und von Sulfanilsäure, was sich dadurch erklären lässt, dass die basischen Eigenschaften dieser Körper durch die Carboxyl- bzw. Sulfonsäuregruppe stark geschwächt sind; sie versagt aber auch bei Diäthylanilin, während andere Körper, in denen der Stickstoff mit drei Valenzen gebunden angenommen wird, die Complexbildung zeigen. Auch Harnstoff gab keinerlei Reaction mit Lösungen von Palladiumchlorür in Salzsäure; er krystallisirte aus der übersättigten Lösung unverändert wieder aus. Wohlcharakterisirte Verbindungen aber, theils neu, theils bekannt, wurden erhalten mit Anilin und Naphtylamin, Diphenylamin und Dibenzylamin, mit m-Phenylendiamin, Benzidin und Phenylhydrazin, letztere leicht zersetzlich, ferner mit Pyridin, Chinolin und Acridin. Tribenzylamin war äusserst schwer zur Reaction zu bringen; versetzt man eine Palladiumlösung mit alkoholischer Tribenzylaminlösung, so fällt in der Kälte nichts, beim Eindampfen scheiden sich braunschwarze, amorphe Flocken aus. Löst man jedoch die

Tab. 2.

Base	Aussehen der entstandenen Fällung	Verhalten des Körpers
Anilin	hellgelb, mikrokry- stallinisch	löslich in Ammoniak, theils schon unter Verharzung, zersetzt beim Lösen in Schwefelsäure; bei 100° trocken unzersetzt
α -Naphthylamin	orangefarben, mikro- krystallinisch	
β -Naphthylamin	orangefarben, mikro- krystallinisch	
Diphenylamin	gelb, mikrokry- stallinisch	
Dibenzylamin	gelb mit grauem Stich, mikrokry- stallinisch	Fällung unvollständig; Pro- duct bei 100° unverändert
m-Phenylendiamin	dunkelgelb, mikro- krystallinisch	wird an der Luft braungelb
Benzidin	kalt gelb, mikrokry- stallinisch	quantitative Fällung, bei 100° beständig
	warm braun, mikro- krystallinisch	inhomogen
Phenylhydrazin ⁶⁵⁾	gelbgrün	quantitative Fällung; bei 80° zersetzt, Kohle und Palla- dium bleiben zurück.
Pyridin	gelb, mikrokry- stallinisch	schön gleichartige Nieder- schläge, löslich in NH_3 ; zer- setzt beim Erwärmen mit H_2SO_4 von 30 pC.; bei 100° unzersetzt getrocknet
Chinolin	hellgelb, mikro- krystallinisch	
Acridin	gelbbraun, mikro- krystallinisch	
Tribenzylamin	braune Flocken	reagirt sehr träge
Triamylamin	braunroth, krystalli- nisch	leichter in Wasser löslich als die übrigen Niederschläge

Base in alkoholischer Salzsäure und tropft sie in eine Lösung von Palladiumchlorür, so entsteht eine gelbe, mikrokry-
stall-

⁶⁵⁾ Hardin, loc. cit. (Seite 947) giebt an, dass er denselben Nieder-
schlag erzeugt, aber nicht analysirt hat.

nische Fällung, die sich — anders als die Palladosammine — in Wasser löst, während bei umgekehrter Fällung in grossem Ueberschuss der Base zunächst nur farblose Krystalle des Tribenzylaminchlorhydrates und erst nach einigen Stunden bis 0,5 mm grosse, rothbraune Palladium enthaltende Krystalle abgeschieden werden. Die Mutterlauge ist nach drei Tagen in eine gelatineartige Masse verwandelt. Triamylamin fällt der Erwartung gemäss braunrothe Mikrokrystalle. In der Tabelle auf Seite 254 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Ferrocyankalium erzeugt einen braungelben, amorphen, gelatinösen Niederschlag, dessen Eigenschaften nicht zu weiterer Bearbeitung einladen.

Bei einem Vergleich der hier angeführten und der von Anderen dargestellten Verbindungen (vornehmlich derer von Kurnakow und Gwosdarew^{65a)} und Hardin) findet man, dass die Anderson'sche Reaction — Abspaltung zweier Moleküle HCl — bei den Aminen und Stickstoffbasen der aromatischen Reihe weit leichter und vollständiger verläuft, als bei denen der aliphatischen, ja dass bei den letzteren oft entweder nicht auf eine nennenswerthe Ausbeute gerechnet oder die andere Verbindungsform, das Doppelsalz, nicht genügend von der complexen, chlorärmeren Verbindung getrennt werden kann. Andererseits bringt die hohe Zahl von Kohlenstoffatomen in den aromatischen Körpern Umstände mit sich, die sie, wie schon erwähnt, zur elektrolytischen Zersetzung unbrauchbar machen⁶⁶⁾, nämlich die Schwierigkeit der absoluten Reinigung und die Zersetzlichkeit der Körper, die sich entweder schon beim Versuch der Auflösung in den zur Elektrolyse erforderlichen Flüssigkeiten oder während des Stromdurchganges geltend macht. Das Palladonaphtylamminchlorid möge als Beispiel dienen: 5 g von Kahlbaum bezogenes α -Naphtylamin, das schon den Schmelzpunkt von 50° besass, wurde zweimal in einem Vacuum

^{65a)} Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 340 (1894); **22**, 384–387 (1900).

⁶⁶⁾ Vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 395 ff. (1897).

von 21—23 mm Quecksilber bei 158—159° destillirt, ebenso oft aus Alkohol umkrystallisirt, dann mit Wasser gewaschen und mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Das entstandene Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst, dreimal umkrystallisirt, und, da die Mutterlaugen sich immer blau färbten, zuletzt mit starker Salzsäure ausgefällt, schnell abgesaugt, wieder gelöst und in eine bereit stehende Lösung von Palladiumchlorür gegeben. Nach 24 stündigem Stehen wurde das Reactionsproduct abgesaugt, nach einander mit Wasser, Salzsäure, Alkohol und wieder mit Wasser gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure und endlich im Trockenschranke bei 90—95° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Lösen in Schwefelsäure scheidet die Substanz trübe, braune Flocken ab, die sich auch während des Stromdurchganges nicht lösen. Auf der Kathode erscheint überhaupt kein Metall trotz Einhaltung der weiter unten zu beschreibenden Bedingungen der Elektrolyse. Ein Theil wurde in concentrirtem Ammoniak gelöst, nicht ohne einen kleinen harzigen Rückstand zu hinterlassen, bot aber dem elektrischen Strom einen sehr hohen Widerstand und schied ein unreines Metall ab. Einstweilen zog ich daher nach diesen Erfahrungen das Palladosamminchlorid vor, das, wie aus den Abweichungen der früheren Ergebnisse hervorgeht, sowohl für die Bestimmung des Atomgewichts überhaupt, als auch für die elektroanalytische Zersetzung noch von ungemindertem Interesse ist.

Versetzt man eine Lösung von Palladiumchlorür mit höchstens der äquivalenten Menge Ammoniak, so entsteht ein rosenrothes, in Wasser unlösliches, nach Vauquelin benanntes Salz, das nach dem Trocknen in feinen, seideglänzenden Fasern erscheint. Bei allmählichem Zusatz des Ammoniaks beobachtet man, dass ein zuerst entstehender brauner Niederschlag alle Farbentöne von braun über braungelb, gelbroth bis rosenroth durchläuft. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PdCl}_2$. Kocht man dasselbe mit viel Wasser, so lässt sich schon ein Uebergang in das isomere gelbe Salz, Palladosamminchlorid, beobachten, das

auf leichtere Weise zu erhalten ist, wenn man das Vauquelin'sche Salz in Ammoniak löst und die Lösung entweder eindampft oder besser mit Salzsäure übersättigt. Es hat nach Werner folgende Structur:

In der gerade hinreichenden Menge Ammoniak ist die Lösung gelb, im Ueberschuss farblos; hier scheint dann die Verbindung $\text{Pd}(\text{NH}_3\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu bestehen, die leicht wieder in die erstere übergeht. Die Complexbildung im Palladosamminchlorid ist sehr fest, es entwickelt weder Ammoniak beim Kochen mit Kalilauge noch lassen sich beim Lösen in Schwefelsäure Salzsäuredämpfe nachweisen.

Die angewandten Reagentien.

Die Zahl der in grösseren Mengen anzuwendenden Reagentien liess sich auf ein Minimum beschränken.

I. Reines Wasser wurde durch wiederholte Destillation aus einer circa zwei Liter fassenden Retorte aus Jenaer Glas gewonnen, wie überhaupt zu allen nicht in Platingefässen ausgeführten Operationen nur dieses Glas angewandt wurde. Vor dem Gebrauch wurde dasselbe mit heisser Salzsäure etwa einen Tag lang behandelt, gründlich mit Schnitzeln von Fliesspapier geschüttelt und eine oder mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt, zuweilen dann noch mit reinem Wasser eine zeitlang auskocht. Von auf diese Weise vorbereiteten Retorten waren zwei während der ganzen Arbeit nur zur Wasserdestillation in Gebrauch und dienten keinem anderen Zwecke. Von Zeit zu Zeit wurden sie mit Salzsäure gereinigt. An die Retorte schloss sich, ohne jedes Verbindungsstück, eine Kochflasche von einem Liter Inhalt als Vorlage, die durch einen auffliessenden Wasserstrahl gekühlt wurde. Bei jeder Destillation liess ich zunächst eine zeitlang Wasserdampf durch den Retortenhals streichen,

schloss die Vorlage an, verwarf ein- bis zweimal die zunächst übergehenden circa 50 ccm und fing dann erst die Hauptmenge auf, bis die Retorte etwa noch 100 ccm enthielt. Es wurde nur das von einer Fabrik in grossen Glasballons gelieferte, schon sehr reine Wasser verwandt. Leitfähigkeitsmessungen lassen die Unterschiede der einzelnen Wasserproben erkennen:

Tab. 3.

	Ohm ⁻¹
Brunnenwasser	3,9 . 10 ⁻⁴
Geschmolzenes Eis	2,6 . 10 ⁻⁵
Destillirtes Wasser des Laboratoriums	
1) nach längerem Aufbewahren im Thongefäss	1,4 . 10 ⁻⁵
2) frisch destillirt	7,7 . 10 ⁻⁶
3) nach Ausfrieren	7,3 . 10 ⁻⁶
Von mir benutztes Wasser	
frisch destillirt	5,0 . 10 ⁻⁶
einen Tag alt	6,0 . 10 ⁻⁶

Das aus der Retorte austropfende Wasser zeigte keine Reaction mit den verschiedenartigsten Indicatoren. Zum Auswaschen der reinsten Präparate wurde es noch einmal destillirt.

II. Salzsäure wurde in genügend reinem Zustande dadurch erhalten, dass Salzsäuregas aus gereinigtem Chlorammonium und concentrirter Schwefelsäure in einem Kipp'schen Apparate entwickelt, in Schwefelsäure und Wasser, das sich mit dem Gase erst sättigen musste, gewaschen und in wie vorstehend gereinigtem Wasser aufgefangen wurde. Auch die zum Auffangen und zum Aufbewahren bestimmten Flaschen waren gründlich mit Salzsäure ausgekocht, die letzteren schon lange zu demselben Zwecke in Benutzung.

III. Die Salpetersäure des Laboratoriums enthielt keine, den präparativen Arbeiten schädlichen Beimengungen, wurde aber trotzdem in ähnlicher Weise wie das Wasser aus einer Retorte in eine Vorlage destillirt und in gut präparirten Flaschen aufgefangen. Beide Säuren wurden immer bald nach der Darstellung verbraucht. Sie erwiesen sich als vollkommen metall-

frei und hinterliessen, mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln⁶⁷⁾ in einer Platinschale eingedampft, keinen wägbaren Rückstand.

Obwohl es mir gelungen ist, grössere Mengen Substanz zu analysiren, als es bisher möglich war, so sind die bei einem so seltenen Metall in Anwendung gebrachten Mengen vergleichsweise doch so klein, die Menge der anzuwendenden Reagentien daher so gering, dass die Angreifbarkeit der Glasgefässe durch dieselben kaum in Betracht kommt. Da ich bei den Bestimmungen selbst auch mit Königswasser arbeiten musste, so wäre für die Vorbereitung der Reagentien *Quarz* das gegebene Material gewesen; leider wurden aber Quarzgefässe zur Zeit dieser Untersuchung noch nicht in genügender Grösse hergestellt. Sonst wurde von den mir in reichem Maasse zur Verfügung stehenden Platingegenständen ausgedehnte Anwendung gemacht.

IV. So wurde reines Ammoniak auf zwei Wegen dargestellt und in circa $\frac{1}{2}$ Liter fassenden Platinflaschen aufgefangen. In einem Falle wurde aus concentrirtem Ammoniak, das in einer Retorte enthalten war, durch eine kleine Flamme ein langsamer Gasstrom entwickelt und so durch zwei hohe Trockenthürme geleitet, dass er häufig gebrochen wurde und nacheinander gebrannten Kalk, Luftraum, eine lange Asbestschicht und wieder einen Luftraum durchstreichen musste. Das Endproduct besass den milden Geruch des reinen Ammoniaks und verdampfte restlos. Im zweiten Falle wurde zur grösseren Sicherheit ein Verfahren von Stas⁶⁸⁾ angewandt, allerdings mit dem zehnten Theil der dort angegebenen Mengen: Gesättigte und kochende Salmiaklösung wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 so lange gekocht, als sich noch Chlor entwickelte. Der beim Abkühlen sich ausscheidende Salmiak wurde in reinem, siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit $\frac{1}{20}$ ihres Volumens an Salpetersäure wieder bis zum Aufhören der Chlorentwicklung

⁶⁷⁾ S. Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen u. s. w., deutsch von Aronstein, Seite 111.

⁶⁸⁾ loc. cit. Seite 49 f.

gekocht, dann mit reinem Wasser so weit verdünnt, dass sie beim Erkalten kein Chlorammonium mehr ausschied und auf in einer Retorte befindlichen gelöschten Kalk gegossen. Das Gas wurde diesmal nur durch einen Pfropfen aus schneeweissem, nach dem üblichen Verfahren gereinigten Asbest geleitet, der etwaige Staubtheilchen zurückhalten sollte, und im zweiten Thurm durch Wasser gewaschen. Die so erhaltene reine Ammoniaklösung unterschied sich weder durch den Geruch noch durch ihr sonstiges Verhalten von der zuerst dargestellten.

V. Als Elektrolyt kam Schwefelsäure in Anwendung; ich habe viele vergebliche Versuche angestellt, ihre Synthese aus dem jetzt leicht erhältlichen Anhydrid und reinem Wasser selbst auszuführen, um so jeden Fremdkörper auszuschliessen. Aber trotz mannigfacher Veränderung der Versuchsbedingungen enthielt die Schwefelsäure immer wenigstens 0,02 pC. Schwefeldioxyd, auch bei sorgfältigem Fernhalten oxydirbarer Substanzen. Die schweflige Säure hätte also erst durch andere Reagentien ausgetrieben oder oxydirt werden müssen, da sie auf die elektrolitische Abscheidung des Palladiums sehr störend wirkt. Unter diesen Umständen habe ich reine, von Schuchardt gelieferte Schwefelsäure jeweilig bis zu der erforderlichen Concentration verdünnt und zur Elektrolyse verwandt, nachdem blinde Versuche ergeben hatten, dass auch bei tagelanger Elektrolyse derselben keine Gewichtszunahme der Kathode eintritt.

Reinigung des Metalles und Darstellung der Präparate.

Bereits seit einiger Zeit ist es der Technik möglich, ausserordentlich reine Platinmetalle zu liefern, und Mylius und Dietz⁶⁹⁾ konnten gelegentlich der Analyse einiger Proben derselben bestätigen, „dass die Technik im Stande ist, das Platin selbst in vollkommener Reinheit herzustellen. Es ergibt sich ferner, dass sie auch das Palladium und Iridium in einem Grade der Reinheit zu liefern vermag, wie es für fast alle

⁶⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3187f. (1898).

wissenschaftlichen Zwecke ausreichend ist“. Das von ihnen untersuchte Palladium war merklich frei von Rhodium und enthielt 0,05 pC. Platin. Auch das mir zur Verfügung stehende Metall⁷⁰⁾ besass einen sehr hohen Grad von Reinheit. Es stammte aus uralischen Platinerzen und war — nach freundlicher Mittheilung des Herrn Siebert — „durch wiederholtes Umarbeiten von Palladosamminchlorid durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt“. Keines der übrigen Platinmetalle war darin nachzuweisen, und der einzige Rückstand nach den verschiedenartigsten Behandlungsweisen bestand aus wenig Eisen und einer geringen Menge Mangan. Selbst aus grossen Mengen des Chlorürs konnte mit Chlorammonium und Alkohol kein Platinsalmiak gefällt werden, und ebenso wenig liess sich, nachdem das Palladium mit Quecksilbercyanid abgeschieden war, im Filtrat Platin nachweisen; auch die Reaction mit Kaliumnitrit versagte. Im Folgenden wurde daher grosser Werth darauf gelegt, die Fällung des Palladiums als -Amminchlorid recht oft und mit den verschiedenartigsten Abänderungen zu wiederholen. Die relativ grosse Menge Material erlaubte dabei ein mit Rücksicht auf die Ausbeuten verschwenderisches Arbeiten, so dass sämtliche Lösungs- und Fällungsoperationen mit grossen Verlusten fractionirt werden konnten und im Endproducte meist nur noch ungefähr die Hälfte des angewandten Metalles vorhanden war.

Für die Vorversuche wurde eine Probe des Salzes benutzt, in der sich schon keine Verunreinigungen mehr nachweisen liessen, obgleich sie auf folgende einfache Weise dargestellt war: Das Metall wurde in Königswasser gelöst, mit Salzsäure ein wenig eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und bis zur Auflösung des Vauquelin'schen Salzes erwärmt. Nach dem Filtriren wurde mit gasförmiger Salzsäure gefällt und der ent-

⁷⁰⁾ Herr G. Siebert in Hanau hatte 100 g Palladium kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

stehende Körper durch noch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt, indem er jedesmal in kaltem, verdünntem Ammoniak gelöst, filtrirt und wieder ausgefällt und abgesaugt wurde. Die letzte Fällung wurde durch Decantiren gewaschen und ohne Saugpumpe auf Hartfiltern gesammelt, im Vacuum, Dampfschranke und Lufttrockenschranke nach einander bis zur Gewichtscoustanz getrocknet. Die am Filter haftenden Antheile wurden niemals berücksichtigt.

Enthält die ammoniakalische Lösung noch Nitrat — vom Lösen in Königswasser her — so fällt bei fortgesetztem Einleiten von Salzsäure ein rothes Salz in grossen Krystallen aus, das Ammoniumpalladichlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$. Dasselbe geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen schnell, unter Chlorentwicklung in Ammoniumpalladochlorid über. Kühlt man beim Einleiten des Chlorwasserstoffs stark ab, so wird die Bildung des rothen Salzes verzögert. Ist aber die Salpetersäure vorher vollständig durch Salzsäure verdrängt worden, so bildet sich nur das gelbe Salz⁷¹⁾, dessen Reinheit auch dadurch bestätigt werden konnte, dass die Mutterlauge bei weiterem Einleiten der Salzsäure rein gelb blieb oder noch mehr gleichgefärbtes Salz absetzte. Palladosamminchlorid löst sich leichter in verdünntem Ammoniak als in concentrirtem und zwar unter starker Wärmebindung, eine Thatsache, die bisher noch keine Beachtung gefunden zu haben scheint. Bei der ungeheuren Empfindlichkeit der Palladiumlösungen gegen Schwefelwasserstoff wurde, abgesehen von den selbstverständlichen Vorsichtsmassregeln gegen Staub u. s. w., ganz besonders auf eine von diesem Gase freie Luft geachtet.

⁷¹⁾ Von grossem Interesse würde eine systematische Untersuchung des Gleichgewichtszustandes sein, als dessen Ergebniss wir das Palladosamminchlorid zu betrachten haben, weil sich danach auch die für ein Maximum der Ausbeute günstigsten Bedingungen festlegen liessen; eine solche ging aber über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus und soll bei einer späteren Gelegenheit in Angriff genommen werden.

Die Ueberführung des Palladiums in den metallischen Zustand geschah nach dem Scheitern einer Anzahl anderer Versuche⁷²⁾ durch Glühen des Salzes an der Luft, bis keine Salmiakdämpfe mehr sichtbar waren und nachfolgende Reduction im Wasserstoffstrom⁷³⁾.

Die Darstellung der drei zu den endgültigen Versuchsreihen angewandten Präparate von Palladosamminchlorid gestaltete sich nun folgendermassen.

Substanz I.

Das erwähnte Metall wurde mit viermal erneutem Aufguss von concentrirter Salzsäure auf dem Dampfbade digerirt, jedes Mal mit reinem Wasser vollständig abgespült und schliesslich in Königswasser gelöst. In den drei ersten Auszügen liess sich Eisen nachweisen, Kupfer dagegen nicht. Die Lösung wurde eingedampft, zweimal mit Salzsäure eingetrocknet, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und filtrirt; auf dem Filter blieb nur ein kaum nennenswerther Rückstand. — Palladiumchlorür ist in reinem Wasser sehr wenig löslich, was zu der Vermuthung

⁷²⁾ Wasserstoff steht in der Spannungsreihe dem Palladium noch zu nahe, als dass eine nennenswerthe Fällung des letzteren durch das Gas zu erwarten wäre; in sauren Lösungen war dieselbe auch beim Erwärmen ziemlich gering und in ammoniakalischen findet eine so weitgehende Complexbildung statt, dass die Concentration der Palladiumionen viel stärker vermindert wird als die der Wasserstoffionen und kaum eine Metallfällung zu bemerken ist. Wasserstoffgas unter Druck bewirkte keine Verschiebung dieser Verhältnisse, was mit den jüngsten Beobachtungen von Th. Wulf (Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 87—96) über den Einfluss des Druckes auf das elektrolytische Potential übereinstimmt.

Formaldehyd ruft selbst nach dreimal wiederholter Anwendung nur unvollständige Fällung hervor. Im Hydrazinsulfat dagegen besitzt der Wasserstoff ein so hohes Potential, dass er Palladium quantitativ zu fällen vermag. Diese Eigenschaft wurde in der Analyse verwerthet (siehe Seite 278).

⁷³⁾ Der Wasserstoff wurde aus reinstem Zink und ebensolcher Schwefelsäure entwickelt und hielt z. B. — ein Kennzeichen seiner Reinheit — das Potential einer H-Elektrode vollständig constant.

Anlass giebt, dass in Lösung, dem Platin analog, eine Palladochlorwasserstoffsäure, H_2PdCl_4 , besteht. — Die Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, auf dem Wasserbade bis zur Auflösung des rosenrothen Niederschlages erwärmt, filtrirt und mit gasförmiger Salzsäure das dem letzteren isomere gelbe Salz gefällt⁷⁴). Die beim Abfiltriren der ammoniakalischen Lösungen zurückbleibenden Substanzen wurden gesammelt und nachher gemeinsam untersucht. Nachdem die Fällung 40 Stunden sich selbst überlassen war, wurde der Niederschlag durch häufiges Abgiessen, dann auf dem Saugfilter gewaschen, in eine Porzellankasserole gespritzt, in kaltem, verdünntem Ammoniak gelöst, filtrirt und wiederum mit Salzsäuregas gefällt; nach der gleichen Behandlung wurde die ammoniakalische Lösung des letzten Productes mit 30procentiger Schwefelsäure gefällt und das gelbe Salz jetzt in etwas grösseren Krystallen erhalten. Diese wurden gewaschen, getrocknet und im bedeckten Porzellantiegel geglüht, wobei die von Wilm und Anderen beobachtete Flüchtigkeit des Palladiumchlorürs zu bemerken ist. Etwa vorhandene lösliche Oxyde wurden aus dem geglühten Product wieder durch mehrmaliges Auslaugen mit heisser, concentrirter Salzsäure entfernt. Durch Lösen in Königswasser und viermal wiederholtes Eindampfen wurde dann das Chlorür gewonnen und wie oben gelöst und filtrirt. In diese nur schwach saure Lösung wurde bis zur Sättigung Schwefeldioxyd eingeleitet, das einer Bombe entnommen und in zwei Flaschen durch Wasser gereinigt war. Die nun hellgelbe Lösung stand vor Licht geschützt, etwa zwei Tage, ohne auch nur eine Spur Trübung zu zeigen und gab danach auch beim Versetzen mit Rhodankalium keinen Niederschlag. Gold und Kupfer waren also nicht vorhanden. Das letzte Reagens färbte die Lösung dunkelbraun, und als jetzt durch Erwärmen die schweflige Säure ausgetrieben werden sollte, schied sich eine grosse Menge eines schleimigen, braunen

⁷⁴) Wo nichts anderes angegeben, waren die Gefässe Becher oder Kolben aus Jenaer Glas.

Niederschlag ab, der selbst dem Filtriren unter Druck grossen Widerstand entgensetzte. Derselbe Niederschlag wurde auch von Keller und Smith beobachtet, aber nicht weiter beachtet und verworfen: — „it seems to consist of palladium only“, während Hardin denselben gar nicht bemerkt zu haben scheint. Er enthält, wie sich herausstellte, nur Schwefel und Palladium, wurde in Königswasser gelöst und wieder in Chlorür verwandelt. Schwefelpalladium scheint auch die dunkel färbende Substanz zu sein, welche sich nur durch mühevolles Umarbeiten aus den Präparaten von Keiser und Breed entfernen liess. Die Lösung des Palladiumchlorürs wurde nun mit Quecksilbercyanid versetzt, der Niederschlag gewaschen, scharf abgesaugt, getrocknet und im Rose'schen Tiegel zunächst an der Luft zersetzt, dann im Wasserstoffstrome geglüht, bis ein silberfarbenes Metall zurückblieb. Dieses wurde zum letzten Male mit kochendem Wasser und Salzsäure digerirt, wobei ausser geringen Mengen Palladium nichts mehr in Lösung ging, in Königswasser gelöst und die Lösung dreimal auf dem Wasserbade mit Salzsäure eingetrocknet. Die Auflösung des filtrirten Chlorürs in Ammoniak wurde jetzt in einer grossen Platinschale vorgenommen und der Ueberschuss an Ammoniak durch gelindes Erwärmen entfernt, so dass ein Angriff des Glases durch Ammoniak nicht mehr zu befürchten war. Beim Filtriren blieb nur ein absichtlich nicht gelöster, in Ammoniak vollständig löslicher Rückstand. Die durch Salzsäure bewirkte Ausfällung blieb 12 Stunden stehen und wurde nach dem Lösen des Niederschlages in kaltem, verdünntem Ammoniak wiederholt. Das hier ausfallende Salz wurde nach gründlichem Wässern schnell abgesaugt, 36 Stunden über Schwefelsäure in einem Vacuumexsiccator, dann kurz bei 110—120° getrocknet, wobei noch eine beträchtliche Gewichtsabnahme erfolgte. Nach weiterem acht Stunden langem Trocknen bei 105° war die Abnahme nur noch sehr gering, nach dann folgenden sechs Stunden bei 110° nicht mehr zu bemerken. Die Substanz wurde in kleinen Flaschen im Exsiccator über Chlorcalcium aufbewahrt.

Substanz II.

20 g Metall wurden wie unter I. extrahirt, gelöst, viermal mit Salzsäure bis zur Syrupconsistenz in einer Porzellanschale eingedampft, filtrirt und in zwei grossen Bechergläsern mit Ammoniak versetzt. Hier zeigte sich die schon erwähnte Beobachtung, dass bei unvollständiger Fällung mit Ammoniak die Umwandlung des rothen Salzes in das beständigere gelbe in der Wärme von selbst verläuft. Das Metall wurde zweimal in der Form des Palladosamminchlorides ausgefällt, das Lösen in Ammoniak jetzt in Platinschalen vorgenommen, die unmittelbar vorher ausgeglüht waren. Ein Austausch von Palladium gegen Platin ist dabei praktisch nicht zu befürchten und man geniesst den Vortheil, Ammoniak von irgendwie nennenswerthen Concentrationen vom Glase fernhalten zu können. Die unvermeidliche Berührung solcher Lösungen mit Glas wurde zudem auf eine sehr kurze Zeit beschränkt, indem sofort nach dem Einfüllen Salzsäure eingeleitet wurde. Die Löslichkeit des Glases kann also keinen Fehler in die Bestimmung bringen. Im ersten Falle blieb das Salz noch 12, im zweiten 14 Stunden in der Mutterlauge. Nach dem Waschen und Trocknen wurde es zunächst wiederum in Rose'schen Tiegeeln vorsichtig erhitzt, bis der grösste Theil des Chlorammoniums sich verflüchtigt hatte, dann in einem Strome reinen Wasserstoffes geglüht. Das Metall wurde bei Siedetemperatur erst mit verdünnter, dann mit concentrirter Salzsäure ausgelaugt, mit Wasser gewaschen und dann wieder in Königswasser gelöst. Die Lösung wurde dreimal mit Salzsäure eingedampft und das Palladiumchlorür gut verschlossen aufbewahrt. Der grössere Theil desselben wurde später auf die beschriebene Weise noch dreimal als Palladosamminchlorid gefällt. Das letzte Product wurde im Vacuum über Schwefelsäure, alsdann bei 110° im Trockenschranke und vier Tage lang bei einem Quecksilbervacuum von 6 mm über Aetzkali getrocknet und endlich bei $105-115^{\circ}$ zur Gewichtsconstanz gebracht.

Substanz III.

Von 25 g Metall ausgehend, stellte ich in der bisherigen Weise zunächst das Chlorür dar. Das Metall wurde kalt mit Königswasser übergossen und erst nach dem Abklingen der ersten heftigen Reaction auf das Wasserbad gebracht. Das Füllen und Lösen mit Ammoniak geschah in drei Antheilen nacheinander in derselben Platinschale, desgleichen das erste Füllen mit Salzsäure in demselben Glaskolben. Nach Vereinigung dieser Theile wurde das Lösen (in drei grossen Platinschalen) und Füllen noch dreimal wiederholt und jede Fällung 12 bis 14 Stunden sich selbst überlassen. Die Mutterlaugen enthielten noch reichlich Metall, wie folgende Analysen beweisen:

420 ccm Mutterlauge 3	enthielten in	100 ccm	0,0151 g	Palladium
320 ccm	„	4	„	100 ccm 1,4229 g

Der letzte Niederschlag wurde getrocknet, im Porzellantiegel bis zur Entfernung des Salmiaks gelinde, danach kräftig geglüht und in einem schwer schmelzbaren Glasrohre ausgebreitet der Einwirkung des Wasserstoffstromes ausgesetzt. Das Metall wurde wiederum ausgelaugt, gelöst und in Chlorür übergeführt. Die Lösung wurde im Becherglase auf dem Dampfbade mit Ammoniak behandelt und hinterliess nur einen rein gelben Rückstand. Der mit Salzsäure erzeugte Niederschlag wurde schon nach zwei Stunden abfiltrirt. Das Lösen in kaltem, verdünntem Ammoniak, jetzt in Platinschalen, und Füllen mit Salzsäure wurde noch zweimal wiederholt; zum ersten Male wurde sofort, zum zweiten nach 12 Stunden gewaschen, filtrirt und abgesaugt. Das Trocknen erfolgte zunächst

- 60 Stunden im Vacuum von 10 mm über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur,
- 10 Stunden bei 105—110°,
- 12 Stunden wieder über Phosphorpentoxyd und endlich bei 105° bis zur Gewichtsconstanz.

Reinheitsgrad des Metalles. Obwohl die Spectralanalyse das sicherste Kennzeichen für die Reinheit eines Stoffes bietet, so

liess sich dieselbe wegen der einleitend erwähnten Schwierigkeiten und der nahe an 1000 betragenden Linienzahl jedes einzelnen der Platinmetalle nicht anwenden, und ich musste mich mit dem indirecten Nachweis der Abwesenheit aller bekannten Metalle im Endproducte begnügen. Von der Reinheit des Siebert'schen Metalles erhält man ein Bild durch die Verarbeitung sämmtlicher bei der Raffinirung von z. B. 25 g bleibenden Rückstände. Die auf den Filtern gesammelten Niederschläge wurden zusammengeworfen und mit verdünnter Salzsäure und ein paar Tropfen Salpetersäure behandelt, lösten sich aber nicht vollständig; dann wurde dem ungelösten Rest mit Ammoniak der grösste Theil des Palladiums entzogen. Die abfiltrirte Lösung wurde eingedampft und enthielt nur Palladium, der Rückstand wurde lange mit heisser verdünnter Salpetersäure extrahirt und gab das Eisen und Mangan ab (Lösung 1), während noch eine geringe Menge graurothen Filterbeschlages zurückblieb, der sich auch mit Ammoniak nicht veränderte; er wurde verascht und wog 9 mg, löste sich aber dann glatt in Königswasser und enthielt ebenfalls nur Palladium. Die Salzsäureauszüge des Rohmetalles, die auch Palladium enthielten, wurden vereinigt, mit Ammoniak und Hydroperoxyd gefällt und die Lösung des abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlages (Lösung 2) mit obiger Lösung 1 vereinigt. Das Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingengt und liess auch nur Palladium erkennen. Die vereinigten Metalllösungen 1 und 2 wurden durch Schwefelwasserstoff vollständig vom Palladium befreit und eingedampft, dann mit Ammoniak und Hydroperoxyd versetzt. Der entstehende Niederschlag von Eisenoxyd und Mangansuperoxyd wurde geglüht und gewogen, in schmelzendem Kaliumhydrosulfat gelöst, die Lösung der Schmelze mit Zink reducirt und mit Kaliumpermanganat titirt. Der Eisengehalt betrug 0,21 pC., der an Mangan 0,05 pC. Das Filtrat des Mangan-Eisenniederschlages war frei von Metall.

Die Analyse.*Allgemeines.*

Da exacte Chlorbestimmungen im Palladosamminchlorid noch nicht vorliegen, so beschäftigte mich dieses Problem längere Zeit. Dabei muss vor allem auf eine vorhergehende Entfernung des Palladiums Bedacht genommen werden, denn bei Gegenwart desselben ist eine quantitative Fällung reinen Chlorsilbers noch nicht möglich gewesen⁷⁵⁾. Einmal wurde das Palladium elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung gefällt und damit gleichzeitig eine Metallbestimmung zu verbinden gesucht, zum anderen wurde es in ähnlicher Lösung mit Hydrazinsulfat gefällt und abfiltrirt, nachdem sich herausgestellt hatte, dass das Hydrazin nach dem Ansäuern der Lösung nicht mehr auf das zuzusetzende Silber einwirkt. Beide Methoden lieferten trotz verhältnissmässig grosser Abweichungen der Einzelwerthe ein wenigstens annähernd untereinander und mit dem der folgenden Methode übereinstimmendes Ergebniss. Weit exacter und daher vertrauenswürdiger erwies sich aber diese letztere, für den vorliegenden Zweck ausgearbeitete Methode der Elektrolyse schwefelsaurer Lösungen des Palladosamminchlorids, bei der man unter Verzicht auf die Chlorbestimmung aus dem Metallgehalt des Salzes sehr genau auf das Atomgewicht schliessen kann.

Die Wage, eine feine Analysenwage von Westphal in Celle, war auf eine Empfindlichkeit von 2,3 Theilstrichen der Scala pro mg Uebergewicht bei 0 g Belastung, 2,2 Theilstrichen bei 80 g Belastung, eingestellt. Da ein Theil der Scala = 2,2 mm, konnte $\frac{1}{10}$ desselben noch abgeschätzt, d. h. die Wägung auf 0,05 mg genau ausgeführt werden. Die Wage stand auf einem gut fundamentirten Steintisch und war, wenn nicht benutzt, von einem Pappkasten überdeckt.

Um der Schwierigkeit der genauen Wägung grosser Platingegenstände zu begegnen, verfuhr ich bei den endgültigen

⁷⁵⁾ Vergl. Frenkel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **1**, 228 ff (1892).

Messungen, bei denen das ungefähre Gewicht ja im voraus bekannt war, so, dass die Platinschale im Exsiccator drei bis sechs Stunden, auch wohl über Nacht, unmittelbar neben der Wage stand, dass dann, bevor grössere Temperaturschwankungen eingetreten waren, der Nullpunkt bestimmt, auf die rechte Wagschale die Gewichte, auf die linke schnell die Schale gesetzt und sofort die Schwingungen des Zeigers abgelesen wurden. Nach einigen Stunden wurde die Wägung controllirt, und so konnte oft nach 24 Stunden noch dasselbe Gewicht festgestellt werden.

Der Gewichtsatz, von Sartorius in Göttingen neu aufgearbeitet, bestand aus vergoldeten Messinggewichten von 1—50 g in der üblichen Anordnung, Deci- und Centigrammen aus Platin. Alle Stücke wurden sorgfältig mit einander verglichen und die Correctionen unter der Annahme berechnet, dass die ganze Summe, 100 g, richtig sei. Die Ergebnisse wurden in einer Correctionstabelle nach Kohlrausch ⁷⁶⁾ zusammengestellt und von Zeit zu Zeit controllirt.

Alle Wägungen (m) wurden auf den leeren Raum umgerechnet (M), in der Regel nach der bekannten Formel

$$M = m \left(1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{\sigma} \right),$$

in der λ , s und σ entsprechend die specifischen Gewichte der Luft, des Körpers und der Gewichtsstücke vorstellen. Bestanden der gewogene Körper und die Gewichtsstücke je aus zwei Materialien von verschiedener Dichte, so wurde, soweit dadurch die im Ergebniss angegebene Stellenzahl beeinflusst wird, die zerlegte Form obiger Gleichung angewandt:

$$M = m + M_1 \frac{\lambda}{s_1} + M_2 \frac{\lambda}{s_2} - m_1 \frac{\lambda}{\sigma_1} - m_2 \frac{\lambda}{\sigma_2}.$$

Hier gehören M_1, s_1 ; M_2, s_2 zu den beiden Theilen des Körpers, m_1, σ_1 ; m_2, σ_2 zum Messing, bezw. Platin der Ge-

⁷⁶⁾ Lehrbuch d. pract. Physik, 9. Aufl., 55—58.

wichtsstücke. Das reducirte Gewicht der elektrolytisch ausgeschiedenen Metallmengen liess sich nur mit dieser Form der Gleichung ermitteln. Die Dichte beträgt für Luft 0,0012, für Platin 21,4, Messing 8,4, Palladium 11,8, Palladosamminchlorid, Glas und Porzellan 2,5.

Fig. I.

M = Motor, S = Schutzglas, T = Thermometer, U = doppelt durchbohrtes Uhrglas, A = Asbestpappe, B = Brenner.

Die Elektrolysen wurden in mattirten Classen'schen Schalen ausgeführt, die meisten von den Hauptversuchen 1 und 3 (siehe Seite 303) in einer grossen, 80 g schweren Schale von 400 ccm Inhalt. Als Anode diente eine polirte Scheibenelektrode aus Platin mit 10 pC. Iridium und starkem Zuführungsdraht. Sie hat einen Durchmesser von 5 cm und ist, wie üblich, mit fünf Löchern versehen.

Die im Folgenden vielfach benutzte Rührvorrichtung (siehe Fig. I) bestand aus einem kleinen Elektromotor, von dem aus

die Bewegung durch Seiltrieb auf eine an demselben Stativ in einer Gabel senkrecht befestigte Welle übertragen wurde; in deren unteres Ende lässt sich die als Rührer dienende Elektrode einschrauben. Die Schale stand auf dem üblichen Elektrolysenstativ, das von Classen in der „quantitativen Analyse durch Elektrolyse“ angegeben ist. Der Motor war durch vorgeschaltete Lampenwiderstände mit einer Leitung von 110 Volt verbunden. Seine Tourenzahl liess sich mit ausreichender Genauigkeit aus dem Verhältniss der Umdrehungszahl der Elektrode zum Seilumlauf berechnen, indem die letztere Umlaufzahl pro Minute sich leicht mit Hülfe eines Anschlages abzählen liess. Sowohl der Motor wie die Welle besitzen eine dreistufige Seilscheibe, so dass sich durch neun Combinationen der Scheibendurchmesser sowie durch beliebige Veränderung des Vorschaltwiderstandes alle Tourenzahlen von 200—1400 (höhere waren auch möglich, wurden aber nicht angewandt) einstellen liessen.

Chlorbestimmungen.

Versetzt man die Lösung einer Palladium-Chlorverbindung mit Silbernitrat, so entsteht ein gelbgefärbtes Chlorsilber⁷¹⁾ und trotzdem wird, wie schon Frenkel (loc. cit.) beobachtete, 0,3—0,8 pC. Chlor zu wenig gefunden. Er schlug daher vor, das Palladiumsalz mit chlorfreier Natronlauge zu übersättigen und das Palladium durch Erwärmen mit Alkohol auszufällen. Die Fällung ist quantitativ, jedoch wollte ich fixe Alkalien- und Kohlenstoffverbindungen vermeiden; und da in sauren Lösungen Verlust von Salzsäure zu befürchten ist, so bot sich das gereinigte Ammoniak von selbst als Lösungsmittel dar, das je nach Bedarf wieder verflüchtigt werden kann.

Nach Keller und Smith (Seite 242) wird das Palladosamminchlorid in Ammoniak gelöst, mit 20—30 ccm einer Ammoniaklösung vom spec. Gew. 0,935 und 75 ccm Wasser

⁷¹⁾ Zum Theil vermuthlich ein Ag-Salz der Palladochlorwasserstoffsäure.

versetzt, so dass die Flüssigkeit ein Gesamtvolumen von etwa 125 ccm besitzt, und mit einem Strome von 0,7—0,9 ccm Knallgas pro Minute in versilberten Platinschalen elektrolysiert. Die Fällung dauert 12—18 Stunden. Bei der Atomgewichtsbestimmung wurden etwas grössere Substanzmengen und Kathoden angewandt und in demselben Verhältnisse Stromdichte und Flüssigkeitsvolumen vergrössert. Nebenher sei bemerkt, dass diese Beschreibung der Zusammensetzung des Elektrolyten wie bei so vielen räthselhaft aussehenden elektrolytischen Vorschriften einfach auf eine Lösung von ungefähr maximalem Leitvermögen herauskommt.

Nun bringt einmal das vorherige Ueberziehen der Schale mit einem dritten Metall unnöthige und in ihren Folgen nicht mit Sicherheit zu übersehende Complicationen in einen Vorgang, der gerade für den vorliegenden Zweck mit der grösstmöglichen Einfachheit geleitet werden sollte. Ferner beobachtete ich immer, wenn ich die von den Verf. noch dazu unvollständig⁷⁸⁾ wiedergegebenen Versuchsbedingungen herzustellen versuchte, an der Kathode Schwammbildung, an der Anode ein Superoxyd, das gerade in Ammoniak sehr schwer zu lösen ist. Die Bildung von Schwamm tritt in den Versuchen der Verfasser nicht auf, ihr Ausbleiben hängt aber vielleicht mit der auch an anderer Stelle⁷⁹⁾ von Keller und Smith beschriebenen Erscheinung zusammen, dass das Silber und Kadmium überhaupt die Abscheidung einer Anzahl anderer Metalle zu beschleunigen und zu verbessern scheinen. Gleiche Beobachtungen sind auch bei der Elektrolyse alkalischer Zinklösungen bei Gegenwart von Aluminium gemacht worden, ohne dass es gelungen wäre, Aluminium im Zinkniederschlage nachzuweisen⁸⁰⁾. Es dürfte aber doch nicht ganz einwandfrei sein, derartige unaufgeklärte Wirkungen zur exacten Messung chemischer Verhältnisse mit zu verwenden.

⁷⁸⁾ Vergl. meine Bemerkung Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 386 (1904).

⁷⁹⁾ Amer. chem. Journ. **12**, 429 (1890).

⁸⁰⁾ Albert Sturm, Inaug.-Dissert. Rostock 1904, Seite 17.

Dann heisst es bei Keller und Smith: „All deposits were regular and adhered firmly to the dishes; their color resembled that of the sheet metal, and they showed a *velvet-like lustre*“, während doch ein sammetartiger Glanz und festes Haften wohl schwer zu vereinigende Eigenschaften eines elektroanalytischen Metallniederschlags sind.

Dagegen liess sich das Palladium in festhaftender Form unter Anwendung der vorher für saure Lösungen ausgearbeiteten Methode der schnell bewegten Elektrolytflüssigkeiten niederschlagen. Aber selbst bei 650 Touren pro Minute ist die Stromstärke mit 0,04—0,08 Amp.⁸¹⁾ in der grossen Platinschale (ND₁₀₀ also etwa 0,02—0,05 Amp.) immer noch niedriger als die von Keller und Smith in ungebräuchlichen Einheiten angegebene. Die Abscheidung nimmt so ungefähr die Hälfte der von den genannten Autoren benötigten Zeit ein. Verwendet man etwa vierprocentige Ammoniaklösung, d. h. diejenige vom Maximum des Leitvermögens, so beträgt die Klemmspannung 2,5—2,85 Volt.

Das Palladosamminchlorid wurde aus den Wiegeröhrchen in die bedeckte Schale geschüttet und in dieser sofort aufgelöst. Das Metall besass, trotzdem es fest anhaftete, ein eigenartig verschleiertes Aussehen gegenüber dem aus saurer Lösung gefällten und gab ein bedeutend höheres Atomgewicht als das letztere; auch Keller und Smith finden trotz sehr guter Uebereinstimmung der einzelnen Analysen unter einander einen auffallend hohen Werth für das Atomgewicht, so dass man hier wohl einen constanten, in der Methode begründeten Fehler vermuthen kann. Noch bestärkt wird diese Vermuthung dadurch, dass selbst das nach der Methode von Stas hergestellte Ammoniak, welches nach dem so hohen Aus-

⁸¹⁾ Die Stromstärke wurde hier und im Folgenden an einem Siemenschen Universalinstrumente von 1 Ohm Widerstand, eventuell mit Nebenschluss, die Spannung an einem bis drei Volt zeigenden Instrumente von Keiser & Schmidt (Widerstand = 116,5 Ohm) abgelesen.

fall der ersten Bestimmungen in den Versuchen Nr. 4 und 5 der Reihe 1, Seite 303, als „ultima ratio“ zur Anwendung gelangte, keine Aenderung nach der gewünschten Seite ergab. Bei der Unwahrscheinlichkeit der so erhaltenen Werthe und ihren grossen gegenseitigen Abweichungen blieben sie in der Berechnung des Mittels unberücksichtigt.

Aus der von Palladium abgegossenen Lösung konnte nun der Ueberschuss des Ammoniaks auf dem Wasserbade entfernt werden. Dies ist nöthig, weil sich Chlorsilber in einer grossen Menge von Ammoniums Salzen merklich löst⁸²⁾. Die Hauptmenge wurde daher in einer grossen Platinschale erwärmt, das Waschwasser, das jedesmal noch besonders auf die Abwesenheit von Chlor untersucht war, in einer zweiten eingeengt und der Inhalt beider Schalen, nachdem kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrzunehmen war, in einem Becherglase von je nach dem Chlorgehalte der Lösung 400—800 ccm Inhalt vereinigt. Das Silbernitrat war durch Umkrystallisiren gereinigt und löste sich vollkommen klar auf. Es wurde jedesmal die berechnete Menge einer zehnpcentigen Lösung und ein Ueberschuss von 3—5 ccm derselben zugesetzt. Auch zu dieser Fällungsreaction liess sich das Rührwerk mit so ausgezeichnetem Erfolge verwenden, dass es sich wohl in Zukunft in viel ausgedehnterem Maasse als bisher in analytische Laboratorien einführen dürfte⁸³⁾. Das Verfahren war das folgende. Das Becherglas wurde mit derselben Bedeckung versehen wie die Platinschale in obiger Skizze, der Rührer langsam bewegt, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, dann die Rührgeschwindigkeit auf 600—800 Touren pro Minute erhöht und die Lösung innerhalb 20 Minuten bis nahe zum Sieden erwärmt. Meist schon nach 15 Minuten war das gesammte Chlorsilber zu wenigen dicken Klumpen vereinigt, die Lösung vollkommen

⁸²⁾ Ladenburg's Handwörterbuch **10**, 691—693.

⁸³⁾ Zumal Substanzverluste durch Verspritzen, die vielleicht bisher befürchtet wurden, bei richtiger Anordnung ganz ausgeschlossen sind.

klar und konnte eine halbe Stunde nach Beginn der Fällung filtrirt werden. Man spart auf diese Art sehr viel Zeit und ersetzt ausserdem das unsichere und langsame Rühren mit dem Glasstabe durch die stets gleichmässige und alle Verluste ausschliessende maschinelle Bewegung. Dient eine Elektrode als Rührer, so muss dieselbe polirt sein, da auf den matten Elektroden sich kleine Theilchen Chlorsilber so fest ansetzen, dass sie weder mit der Federfahne- noch -bürste, sondern nur durch Ammoniak zu entfernen sind und dann von Neuem gefällt werden müssen. Die Lösung liess sich fast frei von Niederschlag durch ein Filter giessen; das Chlorsilber konnte in kurzer Zeit im Becherglase vollkommen ausgewaschen werden, zu welchem Zwecke die Klumpen zerdrückt wurden. Das Auswaschen geschah mit kaltem, salpetersäurehaltigem Wasser, bis keine Silberreaction mehr auftrat, dann noch kurz mit reinem Wasser.

In Versuch 1 der Hauptreihe 1 (siehe Seite 303) wurde keine Chlorbestimmung ausgeführt. In Versuch 2 und 3 wurde der Niederschlag nach dem Trocknen vom Filter getrennt, das letztere im Tiegel verascht, Chlorsilber regenerirt, dann die Hauptmenge zugegeben und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Für die beiden folgenden Bestimmungen jedoch wurde nach Seubert⁸⁴⁾ das Filter mit den geringen Mengen Chlorsilber, die während des Auswaschens darauf gesammelt waren, in einem Tiegel für sich verascht, das Chlorsilber aus dem Becherglase sofort in einen zweiten Tiegel gebracht, was bei der ausgezeichneten Grobkörnigkeit desselben fast quantitativ möglich ist, und hierin getrocknet und geschmolzen. Die beiden Tiegel wurden ineinandergestellt gewogen. Man erhält so den grösseren Theil des Chlorsilbers in reinerer Form, ohne die Beimengung kleiner Theilchen von Filterasche.

Sämmtliche Fällungen wurden im Dunkeln vorgenommen und das Filtriren spät am Abend bei nur schwacher Beleuch-

⁸⁴⁾ Diese Annalen **207**, 23 (1881).

tung durch elektrisches Glühlicht. Denn während bei einer Silberbestimmung die geringe Menge im Licht abgegebenen Chlors sich dem Nachweis durch Wägung entzieht oder das Silber nach Reduction im Wasserstoffstrome gewogen werden kann, fällt, worauf de Koninck⁸⁵⁾ ausdrücklich hinweist, bei Ueberschuss von Silbernitrat die aus dem Chlorsilber sich bildende Salzsäure immer neue Mengen Silber, für die keine äquivalente Menge in Lösung geht; dadurch können merkliche Fehler entstehen. Die rein weisse Farbe des Chlorsilbers bewies, dass dieser Fehler in meinen Bestimmungen vermieden war.

Fällt man zweitens das Palladium durch Reagentien vorher aus, so kann die ammoniakalische Lösung sehr verdünnt sein, ein in mehrfacher Beziehung günstiger Umstand. Hydrazinsulfat, dessen Vorzüge für die quantitative Analyse von Jannasch und seinen Schülern in einer Reihe von Arbeiten dargethan wurde, erwies sich auch hier als gut geeignet. Es bewirkt schon in saurer Lösung unter den von Rostosky⁸⁶⁾ festgestellten Bedingungen⁸⁷⁾ eine quantitative Fällung des Palladiums und lässt sich in gleicher Weise auf die ammoniakalischen Lösungen übertragen⁸⁸⁾. Dabei wirkt das ausgeschiedene Metall katalytisch beschleunigend auf die Zersetzung des Ueberschusses an Fällungsmittel in nur gasförmige Producte. Silber wird dagegen, wie ich unter vielfach variirten Versuchsbedingungen feststellte, aus sauren und neutralen Lösungen durch Hydrazin nicht gefällt, so dass also die geringen

⁸⁵⁾ Mineralanalyse II, Seite 96 und 315.

⁸⁶⁾ Dissert. Heidelberg 1903.

⁸⁷⁾ Siehe auch Jannasch, Gewichtsanalyse, II. Aufl. 1904, Seite 169 ff., sowie Jannasch und Rostosky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2441—2461 (1904).

⁸⁸⁾ Wie weit die Fällung durch Acetylen, auf die Erdmann neuerdings nach Abschluss dieser Versuche aufmerksam macht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2694—2697) für den vorliegenden Zweck geeignet ist, müssen spätere Versuche lehren.

Mengen noch übrigbleibenden Hydrazins nach dem Ansäuern der Lösung ohne Einfluss auf die nachfolgende Chlorbestimmung sind. Ein Theil des Palladiums bleibt noch kurze Zeit nach der Fällung als colloidale Lösung zurück, die man entweder sofort durch Zusatz von Ammoniumnitrat oder durch etwa zwei-stündiges Stehen ohne Einführung dritter Substanzen zerstören kann.

Die Analysen (siehe Hauptreihe 2 Seite 303) wurden so ausgeführt, dass zu der nach der Vorschrift von Jannasch verdünnten Lösung kalt gesättigte Hydrazinsulfatlösung im Ueberschuss zugesetzt und die kalte oder vorher erwärmte Lösung noch 20—30 Minuten auf Wasserbadtemperatur gehalten und dann etwa zwei Stunden sich selbst überlassen wurde⁸⁹⁾. Leitet man den Vorgang langsam ein, so lässt sich die Bildung eines gelben Zwischenproductes beobachten, für das Rostosky (loc. cit. Seite 35 und 36) die Formel $N_2H_4 \cdot 2PdCl_2 + 3H_2O$ wahrscheinlich gemacht hat. Es zeigt sowohl in der Farbe wie im Verhalten Aehnlichkeit mit der oben erwähnten Phenylhydrazinverbindung; es zersetzt sich schon beim Auswaschen mit warmem Wasser und ist oberhalb 75° auch in der Lösung nicht mehr beständig.

Die Fällung wurde in Versuch 1, 5 und 6 abfiltrirt und mit den an den Glaswänden haftenden Theilen aufgelöst, mehrmals mit Salzsäure abgeraucht und nach dem Auflösen in Schwefelsäure oder in Ammoniak elektrolysirt. In Nr. 2 und 3 liess sich der ganze Niederschlag in einem Asbeströhrchen sammeln und in diesem im Wasserstoffstrome erhitzen; dabei leitete ich das austretende Gas durch Silbernitratlösung, die nicht getrübt wurde; also reisst das Palladium kein Chlor mit.

⁸⁹⁾ Erwärmt man erst nach dem Zusatze des Fällungsmittels, so erhält man den grösseren Theil des Metalls in zusammenhängenden Massen, die sich je nach dem Zustande der Glasoberfläche als festhaftender Spiegel oder als freischwimmende Folie abscheiden, im anderen Falle setzt sich das Palladium als schwarzer Schwamm ab.

Das Resultat stimmt mit dem von Bettges⁹⁰⁾ überein, der in dem schwarzen Palladiumschwamm, wie er auf die oben beschriebene Weise entsteht, nur wechselnde Mengen Sauerstoff festgestellt hat. Die in dieser Versuchsreihe für Palladium erhaltenen Werthe machen naturgemäss bei der verwickelten Art ihrer Ermittlung keinen Anspruch auf Genauigkeit und sind nur in Procenten angegeben. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde ganz wie die der ersten Reihe behandelt. In Nr. 6 war auch das nach Stas dargestellte Ammoniak verwandt. In Nr. 1 und 4 wurde der Chlorsilberniederschlag nach vorgängiger Trennung vom Filter mit dessen Asche gemeinsam nach der üblichen Methode in einem Tiegel zur Wägung gebracht, in Nr. 2 und 3 in einem vorher und nachher bei 140° getrockneten Goochtiegel⁹¹⁾ und in Nr. 5 und 6 in der oben beschriebenen Weise nach Seubert in zwei gemeinsam tarirten Tiegeln gewogen. Die Niederschläge waren rein weiss und bildeten nach dem Schmelzen eine gelbliche Hornmasse.

Metallbestimmungen.

Die Methode der elektrolytischen Fällung des Palladiums aus schwefelsaurer Lösung ist das Ergebniss einer grossen Zahl von Vorversuchen auch mit anderen Elektrolyten.

Um die Kathoden zu schonen, überzog ich sie in den ersten Versuchen mit einer Schicht von Gold, die sich durch eine reiner metallische Oberfläche vor dem Silber auszeichnet. Sie lässt sich nach Classen⁹²⁾ in einer warmen Auflösung von Chromsäure in gesättigter Chlorkaliumlauge leicht wieder

⁹⁰⁾ Dissert. Heidelberg 1902, Seite 43 f.

⁹¹⁾ Vorschriften für die Vorbereitung der Asbestfilter siehe ausser in den Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie bei Paul, Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 542 (1892); Austin, Amer. Journ. Science (Sill.) **14**, 156—160 (1902) und Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 369 (1902), sowie sehr ausführlich bei Henz, ebenda **37**, 13—16 (1903).

⁹²⁾ Elektroanalyse (loc. cit.) Seite 189.

vom Platin entfernen und nimmt so das darüber lagernde Palladium mit. Es zeigte sich nun bald, dass die Zwischenlage entbehrlich ist und das Palladium auf dieselbe Weise vom Platin abgelöst werden kann. Man hält die Lauge zweckmässig etwas unterhalb der Sättigung, erwärmt bis auf etwa 70—80° und setzt dann die Chromsäurenadeln zu. Diese frisch bereitete Lösung giesst man auf das Palladium und hält die Schale in beständiger Bewegung, da an den Berührungstellen von Luft, Flüssigkeit und Metall der schnellste Angriff erfolgt⁹³). Ist die Flüssigkeit zu stark abgekühlt, so geschieht das erneute Anwärmen in einem anderen Gefäss, da sich beim Erwärmen in der Schale leicht schwer ablösbare Oxyde bilden. Bei dieser Art der Ausführung verliert die Schale höchstens etwa 0,1 mg an Gewicht.

Nachprüfung und Veränderung älterer Methoden. Zu den meisten Versuchen diente das Doppelsalz Kaliumpalladochlorid in der von G. Siebert gelieferten reinen Form. Von den im historischen Theil Seite 251 ff. aufgeführten elektroanalytischen Methoden blieb diejenige in Cyankaliumlösung unberücksichtigt, weil sich Platin in Cyankalium auflösen kann⁹⁴). Die Ammoniakmethode von Keller und Smith wurde unter wechselnden Bedingungen wiederholt. Einige die Leitfähigkeit erhöhende Zusätze, wie Oxalsäure, Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat wurden ohne nennenswerthen Erfolg verwandt. Aus den Versuchen geht hervor, dass nur kleine Mengen Palladium bei äusserst niedrigen Stromdichten sich direct auf Platin niederschlagen lassen. Die Fällung von etwa 0,1 g Metall mit durchschnittlich 0,04 Amp. Stromdichte dauert mindestens 15 Stunden. Dabei verflüchtigt sich während der langen, zur Ausfällung erforderlichen Zeit, die eine ständige Ueberwachung unmöglich macht, so viel Ammoniaklösung, dass das Metall

⁹³) Auch diese Lösungen bieten interessante Gleichgewichtserscheinungen, deren specielles Studium jedoch einer späteren Gelegenheit vorbehalten bleibt.

⁹⁴) Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 11—17 (1903).

breite, schwarze Ränder aufweist, die oxydische oder andere Beimengungen enthalten. Die später unter Anwendung rotirender Elektroden sich ergebende Methode der Fällung aus ammoniakalischer Lösung ist oben beschrieben.

Die Ausführung der ebenfalls von Smith angegebenen Methode, das Palladium aus einer Mischung von Dinatriumphosphat und Phosphorsäure zu fällen, die er zur Trennung von Iridum verwendet, ist mir überhaupt nicht gelungen. Stets bildeten sich bald nach Einschalten des Stromes neben dem kathodischen Niederschlage braunrothe Flocken einer Palladiumverbindung und auf der Anode setzten sich grosse Mengen rother oder blauschwarzer Palladiumoxyde ab, nur 1 mg haftete an der Kathode.

Joly und Leidié säuern den Elektrolyten, Palladokaliumchloridlösung, mit Salzsäure an, ohne deren Concentration genauer zu bestimmen, schlagen mit 0,1 Amp. Stromstärke das Metall auf einem Platincylinder von 6 cm Höhe und 1,7 cm Durchmesser nieder, der von einer ähnlich geformten Anode (6,5 cm Höhe bzw. 4,7 cm Durchmesser) umhüllt ist. Oeffnungen in diesen Cylindern lassen die Flüssigkeit frei circuliren, die sich sammt den Elektroden in einem Becherglase von 200 ccm Inhalt befindet. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt 50—55°. Wie bei Keller und Smith (*loc. cit.*), so fehlt auch hier die Messung der Klemmenspannung. Die sich aus Obigem berechnende Stromdichte an der Kathode, ND_{100} , ist einseitig genommen 0,3 Amp., nach meinen Erfahrungen ein sehr hoher Werth, und es scheint, dass die Verfasser, die nichts über das Aussehen der galvanischen Niederschläge berichten, nach 10- bis 12ständiger Fällung schwarzes, schwammiges Metall erhalten haben. Darauf deutet auch das nachherige Erhitzen im Wasserstoffstrome, das den Vortheil der Elektrolyse zum Theil illusorisch macht und bei cohärenten, metallischen Beschlägen überflüssig ist.

Soweit sich aus den Angaben von Joly und Leidié die nöthigen Daten ersehen lassen, versuchte ich auch diese auf

die Schalelektrode zu übertragen, mit welchem Erfolge, ist aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen.

Tab. 4.

Nr.	Pd gefällt g	Zusatz von Salzsäure	Tem- pera- tur	Strom- dichte ND ₁₀₀	Elektroden- spannung	Beschaffenheit
1	0,0652	3 ccm conc. HCl	55°	0,3	1,35—1,25	Nach 6 Stunden feiner schwarzer Schwamm, starker Chlorgeruch u. Angriff der Anode
2	0,0376	15 ccm conc. HCl	20°	0,07	1,25	Schwamm
3	—	3 Tropf. verd. HCl	20°	0,04	1,2	brauner Schwamm, Anode blauschwarz bedeckt

Später ergab sich, dass bei noch niedrigeren Stromdichten und unterhalb 1,2 Volt Klemmenspannung oder aber bei Rühren mit sehr hoher Tourenzahl und Wärmezufuhr brauchbare Niederschläge auch aus salzsauren Lösungen gewonnen werden können; doch ist gerade im letzteren Falle leicht ein Angriff der Anode durch Chlor möglich. Bei 800 Touren der Anode und 50° waren z. B. 1,4229 g Palladium binnen drei Stunden quantitativ gefällt.

Weitere Versuche. Nachdem ich mich, um einem Vorschlage Förster's⁹⁵⁾ Genüge zu leisten, davon überzeugt hatte, dass die reinen Lösungen des Palladiumsalzes ohne jeden Zusatz für die elektroanalytische Fällung unbrauchbar sind, versuchte ich die von Classen in die Elektroanalyse eingeführten Doppeloxalate zu verwenden. Doch blieb in diesem Falle sowohl in der Lösung von Oxalsäure wie in der ihres Ammoniumsalzes der Erfolg aus.

Etwas günstiger fielen die Versuche mit Natron- und Kalilauge aus. Die Temperatur dieser Elektrolyte lag zwischen 15° und 25°; bei höherem Erhitzen setzen die alkalischen Lö-

⁹⁵⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 764 (1903).

sungen Hydrate ab. Wenn auch zuweilen bei sehr geringen Stromdichten und oft tagelanger Elektrolyse gute Metallbeschläge entstanden, so trat doch in fast allen Fällen die Bildung von Superoxyd an der Anode störend auf. Wurde die Zelle kurz geschlossen, so lösten sich die Beschläge meistens wieder, besonders, wenn man die Elektrode (im Verlaufe der Elektrolyse mehrere Male) direct auf den Boden der Schale stellte. Die anodischen Niederschläge wurden auch absichtlich in etwas grösserer Menge erzeugt und auf Fremdkörper untersucht, erwiesen sich aber als reine Palladium-Sauerstoffverbindungen. Sie lösten sich in der Mischung von Chromsäure und Chlorkalium sowie leicht in schwefliger Säure, was auf ein Superoxyd deutet. Dünne Häutchen verschwanden schon beim Anhauchen mit dem letzteren Gas.

Das einzige Mittel, die Bildung des störenden Körpers zu verhindern, war eine Bewegung der Anode. Nachdem durch Vorversuche die günstige Wirkung derselben nach dieser Richtung festgestellt war, wurde zunächst ein Fortschritt in Bezug auf die abscheidbare Metallmenge erreicht:

Tab. 5.

Nr.	Pd gefällt g	Procent- gehalt an KOH	ND ₁₀₀	Volt	Touren pro Minute	Bemerkungen
1	0,2171	12	0,04—0,02	2,3—2,6	150	festes Metall
2	0,3096	24—16 ⁹⁶⁾	0,01—0,05	0,9—2,45	200	Metall fest und rauh, aber schwammfrei
3	0,9138	29—24 ⁹⁶⁾	0,04—0,01	1,0—2,2	200	in 37 Stunden quanti- tativ und festhaftend.

In allen drei Versuchen blieb die Anode vollkommen rein. In Versuch 1 und 2 ist eine Zeitangabe ohne Bedeutung, da die Palladiumlösung in mehreren Antheilen nach einander zugesetzt wurde. Eine geringe Beschleunigung der Ausfällung ist

⁹⁶⁾ Durch Abspritzen fortlaufend verdünnt.

hier schon zu bemerken, viel deutlicher tritt dieselbe jedoch später hervor.

Freie Salpetersäure erweist sich unter gewissen Bedingungen ebenfalls als brauchbarer Elektrolyt, kommt aber für chlorhaltige Verbindungen nicht in Betracht.

Die besten Erfolge wurden mit Schwefelsäure als Leitflüssigkeit erzielt. Versuche, die ich nach den Angaben von Classen (*loc. cit.*) mit Lösungen von zwei bis drei Volumprocenten freier Schwefelsäure bei 55—60° anstellte, schlugen fehl; andere Versuchsreihen, bei denen schon die bei der Elektrolyse aus alkalischer Lösung gesammelten Erfahrungen zu statten kamen, wurden mit Säuren wechselnder Concentration (1—16 Gewichtsprocent) ohne Wärmezufuhr ausgeführt.

Während auf diesem Wege nur kleine Metallmengen zusammenhängend niederzuschlagen sind, versuchte ich im Anschluss daran durch Bewegen der Anode das Auftreten der Superoxyde zu verhindern; es zeigte sich nicht nur der gewünschte Effect, sondern auch eine mit wachsender Tourenzahl beschleunigte Ausfällung des Metalls. Beispiele für diese Wirkung bietet die Tab. 6 auf Seite 285.

In den Versuchen 2—4 ist überhaupt kein Beschlag auf der Anode entstanden, in 5 der entstandene am Schlusse wieder gelöst. Das Umrühren der Schale (Versuch Nr. 3), die zu diesem Zwecke aussen mattirt worden war, erfordert eine weniger einfache Apparatur und gestattet kein so exactes Arbeiten wie die rotirende Hängeelektrode.

Sobald der Elektrolyt eine genügende Leitfähigkeit besitzt, lässt sich die Fällungsgeschwindigkeit durch die Anwendung stärkerer Ströme beträchtlich steigern; die zulässige Stromdichte darf das 20- und mehrfache der bisher benutzten Werthe erreichen. Messungen an Schwefelsäure mit Walzenbrücke und Telephon ergaben, dass ihre Leitfähigkeit durch die Zumischung von Palladiumsalz nur unwesentlich verändert und das Maximum ein wenig nach der Seite höherer Concentration verschoben wird; eine Wiedergabe der erhaltenen Curve ist

Tab. 6.
Bewegte Elektroden.

Nr.	Pd gefällt g	pC. H ₂ SO ₄	ND ₁₀₀	Elektrod.- Spannung Volt	Touren pro Minute	Bemerkungen
1	0,4662	0,8	0,011—0,05	0,75—1,1	150	Motor setzt häufig aus, alsdann anodische Oxydbildung; daher dauert die Abscheidung mehrere Tage
2	0,0335	1	0,02—0,01	1,1—1,35	400	In 3½ Stunden quantitativ und fest, aber schwarz, da zuletzt die Spannung höher als 1,25 Volt!
3	0,0417	1	0,03	1,2	400	Umrühren d. Schale; in einer Stunde quantitativ
4	0,0309	1,2	0,04—0,035	1,05—1,20	450	In 23 Stunden schön und quantitativ
5	0,5015	1,8	0,062—0,025	0,90—1,15	500	Rührer steht zeitweise still wie in Nr. 1; Dauer daher 45 Stunden

also nicht von Interesse. Aus den Arbeiten von Grotrian⁹⁷⁾ „über das galvanische Leitungsvermögen der Schwefelsäure und Salzsäure in seiner Abhängigkeit von der Temperatur“ folgt aber, dass eine Erwärmung der Flüssigkeit von grossem Vortheil sein muss, ist doch die Leitfähigkeit der Schwefelsäure bei 65° mehr als das Doppelte derjenigen bei 0°. Der Procentgehalt der Säure vom maximalen Leitvermögen wächst von 30,2 bei 0° auf 34,8 bei 60°. Unter Benutzung dieser That-sachen hat man es leicht, auch grosse Mengen Palladium in verhältnissmässig kurzer Zeit festhaftend abzuschcheiden.

⁹⁷⁾ Poggendorff's Annalen **151**, 378—398 (1874).

Tab. 7.

Nr.	Pd gefällt g	pC. H ₂ SO ₄	ND ₁₀₀	Kl.-Spann. Volt	Tem- peratur	Dauer Stunden	Bemerkungen
K ₂ PdCl ₄	1	0,0805	30	0,028—0,01	0,9—1,25 (35°)	42	Nur während drei Stunden auf 35° er- wärmt
	2	0,0575	28	0,04—0,03	0,8—0,9	50—62°	12
	3	0,1185	30	0,05—0,017	0,75—1,25	60—69°	7 Anode verliert 0,4 mg
Pd(NH ₃ Cl) ₂	4	0,0742	28	0,03—0,015	1,0—1,25	69°	5
	5	0,7330	30	0,105—0,018	0,85—1,25	60—80° (12?)	Strom war un- bestimmte Zeit durch Unberu- fenen unter- brochen; Ver- lust der Anode 1,4 mg
	6	0,3400	30	0,06—0,035	0,8—0,95	60—70°	6 Anode aus Pla- tiniridium

(Weitere Beispiele siehe unter den Bestimmungen des Atomgewichts Seite 304.)

Alle hier aufgeführten Abscheidungen besaßen eine glatte Oberfläche von krystallinischer Metallstruktur, die auch bei festem Reiben nicht abfärbte. Sie ist dem Platin ähnlich und so beschaffen, dass z. B. Beschlag Nr. 1 direct als Kathode für Nr. 2 dienen konnte. In den Fällen (3 und 5), in denen die Temperatur längere Zeit höher als 65° war (69° und 80°) wurden die Anoden um wägbare Mengen leichter. Beseitigt wurde dieser Uebelstand erst (Versuch Nr. 6) durch die Verwendung einer polirten Platiniridiumanode mit 10 pC. Iridium, die im übrigen wie die anderen Hängeelektroden angefertigt war. Lässt man ausserdem, wie es bei den entscheidenden Analysen geschah, die Temperatur nicht über 65° steigen, so findet keine Zerstörung der Anode statt. Dieser Befund wird

auch durch die Tabellen von Haber⁹⁸⁾ über die Angreifbarkeit der Platin- und Platiniridiumanoden bestätigt. Er fand, dass reines Platin bei einem Salzsäuregehalt des Elektrolyten von 8 pC. und einer Stromdichte von 1 Ampère pro Quadratcentimeter selbst bei 100° nicht angegriffen wird, und dass Platiniridium mit 10 pC. des letzteren sogar einer 68—70° warmen, 25procentigen Salzsäure unter denselben Stromverhältnissen noch erfolgreich widersteht. In meinen Versuchen konnte der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure etwa 2 pC. nie überteigen, die Stromdichte an der Anode war höchstens 0,02 Ampère pro Quadratcentimeter und die durchgeführte Elektrizitätsmenge etwa 2 Ampèrestunden.

Mit Hülfe der so gefundenen elektroanalytischen Methode konnten jetzt beliebige Metallmengen abgeschieden werden, deren Grenze nur durch die Löslichkeit des betreffenden Salzes gegeben war. Das Palladosamminchlorid löst sich schwer in Säuren: erwärmt man beim Lösen in Schwefelsäure zu stark, so scheiden sich basische Salze ab, die nur durch Salzsäure wieder in Lösung zu bringen sind. Auch hier kam mir ein kräftiges, mechanisches Rühren sehr zu statten, indem die grossen Mengen des in den letzten Analysen (siehe Hauptreihe 3, Seite 304) verwandten Salzes nur mit diesem Hilfsmittel glatt in Lösung gebracht werden konnten⁹⁹⁾.

Der allgemeine Gang einer solchen Analyse (siehe Seite 304), welcher der Hauptreihe 3 zu Grunde liegt, gestaltete sich somit folgendermassen¹⁰⁰⁾: Die Substanz wurde aus dem Wiege-

⁹⁸⁾ Ueber Elektrolyse der Salzsäure III, Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 466 (1898).

⁹⁹⁾ Das Lösen musste in einem Becherglase erfolgen, weil in der Platinschale dabei leicht schwarze Ausscheidungen entstehen.

¹⁰⁰⁾ Während die vorstehend beschriebenen Versuche ausgeführt und die Methode der schnell bewegten Flüssigkeiten im hiesigen Laboratorium schon auf andere Metalle anzuwenden versucht wurde, erschienen zwei, den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeiten und veranlassten eine vorläufige Veröffentlichung (Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 385—387) (1904) meiner Ergebnisse. 1) Gooch

röhrchen in ein Becherglas gegeben, hier unter Rühren mit etwa 600—800 Touren pro Minute in einer etwas stärkeren Schwefelsäure gelöst, als sie nachher gebraucht wird und dabei auf höchstens 80° erwärmt. Die Lösung wurde dann in die tarirte Platinschale gespült, die vorher bei genau derselben

und Medway (Amer. Journ. Science (Sill.) [4] **15**, 320—323 (1903) und Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 414—419) verwandten rotirende Kathoden zur elektrolytischen Bestimmung von Metallen, d. h. sie schlugen das Metall auf der Aussenfläche eines Tiegels nieder, ein in kleinem Maassstabe sehr gut brauchbares Verfahren. Will man aber grössere Kathodenflächen benutzen, so wird dasselbe unhandlich, wie meine Versuche mit rotirenden Schalen erkennen lassen. Die Angaben von G. und M. konnten im wesentlichen bestätigt werden. 2) Diejenigen von Exner dagegen, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896—907 (1903), der ebenfalls Hängeelektroden in Schalen rotiren lässt und bedeutende Beschleunigungen feststellt, dürften nicht in allen Punkten der Kritik Stand halten, worauf in meiner oben genannten Veröffentlichung sowie von Küster, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 553 (1904), schon aufmerksam gemacht wurde.

3) Sonst ist, seitdem von Klobukow 1886, Journ. f. pract. Chem. **33**, 475, auf etwaige Vortheile eines langsamen Rührens bei der Elektrolyse der Metalle hingewiesen und 1889 (ebenda **40**, 121) einen wenig handlichen Apparat zur rotirenden Bewegung von Elektroden beschrieben hatte, nur gelegentlich von der rotirenden Elektrode zu analytischen Zwecken Gebrauch gemacht worden. So hat Jordis (Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 655—657) (1896) die Fällung von Zink auf verkupferten Platinschalen durch eine Rührvorrichtung beschleunigt und die Entstehung schwarzer Ränder verhütet. Wimmenauer (Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 3 (1901) erklärt sie für unumgänglich bei der Fällung des Bi nach der von ihm angegebenen Methode. Von Smith, Electrochemical Analysis, loc. cit. Seite 77, wurde der Apparat des letzteren Autors abgebildet. Einen oscillirenden Rührer verwendet Denso (Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 463—470). Brochet und Ranson (Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 511) (1903) beseitigten durch rotirende Anode das Oscilliren der Ampère- und Voltmeter-nadel bei der Elektrolyse von Alkalisulfiden, Dennis und Geer haben kürzlich (Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 438) (1904) Indium

Temperatur getrocknet war, bei der auch der elektrolytische Beschlag getrocknet werden sollte, und nach Einstellung einer Temperatur von 60—65° 0,05 bis 0,4 Ampère bei 600 bis 1000 Touren des Rührens eingeschaltet. Als wesentliches Kennzeichen für den Verlauf der Ausfällung wurde der Gang des Voltmeters beobachtet, da fast alle vorhergehenden Versuche lehren, dass die Spannung der Elektroden nicht über ca. 1,25 Volt steigen darf, wenn man auf einen zusammenhängenden Niederschlag rechnen will. Oberhalb dieser Spannung wird Wasserstoff in kleinen Bläschen entwickelt und vermag das Palladium schwammig abzuscheiden. Die Fällung des Palladiums ist also gleichbedeutend mit einer Metalltrennung, nämlich derjenigen des Palladiums von Wasserstoff. In dem Maasse, wie nach Fällung der Hauptmenge des Metalls die Spannung von etwa 0,75 Volt an steigt, wurde durch Veränderung eines Vorschalt- und eines Nebenschlusswiderstandes die Stromstärke verkleinert und die Spannung meist zur Vorsicht unterhalb 1,15 Volt gehalten, bis die kleinste Stromstärke von 0,01 bis 0,02 Ampère erreicht war. Die Ausfällung ist dann practisch vollständig und die Schale braucht nur noch so lange unter Strom zu bleiben, bis sie sich auf die Temperatur der Umgebung abgekühlt hat. Nunmehr wurde der Strom unterbrochen¹⁰¹⁾, die Schale mit Wasser und Alkohol gespült, aussen mit einem Lederlappen getrocknet, gut bedeckt in einem Trockenschranke aus Kupfer auf in den einzelnen Fällen ver-

auf rotirenden Kathoden niedergeschlagen, und ich zweifle nicht, dass noch weitere Anwendungen beschrieben sind; ihre Auffindung in der Literatur hängt aber vom Zufall ab, da sie sich meist nicht im Titel der betreffenden Arbeit kundgeben. Von keinem der genannten Autoren ist eine Erklärung der Erscheinungen gegeben worden; sie ist im Anschluss an meine Beobachtungen unter Uebergang der in Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 385, angedeuteten Theorie hier versucht.

¹⁰¹⁾ Eine Rücklösung des Metalls ist nicht zu befürchten und selbst, wenn es stundenlang mit der Flüssigkeit in Berührung steht, noch nicht nachweisbar.

schieden hohe Temperaturen über 110° erhitzt und anfangs in einem Vacuumexsiccator, später in einem geräumigen Scheiblerexsiccator der Abkühlung überlassen. Der erstere wurde bis auf 6 mm Quecksilber entleert. Versuche ergaben aber, dass Palladiumniederschläge, die bei hoher Spannung elektrolytisch mit Wasserstoff beladen wurden, im einen wie im anderen Exsiccator abgekühlt, dasselbe Gewicht besaßen, wie das auch aus den Seite 247 besprochenen Erscheinungen hervorgeht. Die Wägung geschah in der oben allgemein angegebenen Weise. Als zuverlässigste Endreaction, die immer zunächst mit einer Probe, dann mit dem ganzen Elektrolyten angestellt wurde, erwies sich die Prüfung mit Jodkalium; ihre Schärfe wird durch schweflige Säure nicht beeinträchtigt, die den störenden Einfluss freien Jods zuweilen beseitigen musste. Auch nach starkem Concentriren und nach völligem Eindampfen der abgegossenen Flüssigkeit war kein Metall mehr zu erkennen.

Eine *Theorie der Metallabscheidung aus bewegtem Elektrolyten*^{101a)} ergibt sich aus den inzwischen erschienenen Ausführungen von Nernst¹⁰²⁾ und Brunner¹⁰³⁾, welche den nahen Zusammenhang zwischen Auflösungs- und Ausfällungsgeschwindigkeit durch Elektrolyse darthun und beide als speciellen Fall der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen behandeln. Es empfiehlt sich, zunächst den Fall der Auflösung zu betrachten, die ebenfalls durch Rühren beschleunigt wird. Trotz dieser Jedem geläufigen Erfahrung beginnt erst seit relativ kurzer Zeit die Vorstellung über den dabei stattfindenden Vorgang sich zu klären. Noyes und Whitney¹⁰⁴⁾ machten es sehr wahr-

^{101a)} Vorläufig mitgeteilt in Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 853–855 (1904).

¹⁰²⁾ Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 52–55.

¹⁰³⁾ Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 56–102.

¹⁰⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 689 (1897).

scheinlich, dass jeder sich auflösende feste Körper mit einer unendlich dünnen Schicht seiner gesättigten Lösung umgeben ist, die von hier aus in den Aussenraum hineindiffundiert. Hält man letzteren durch Umrühren homogen, so ist, wenn die Diffusion dem Fick'schen Gesetze folgt (Nernst, Theoretische Chemie, 3. Aufl., Seite 158) die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Differenz zwischen der Concentration der gesättigten und derjenigen der zur Zeit vorhandenen Lösung. L. Bruner und St. Tolloczko¹⁰⁵⁾ bestätigten diese Ansicht und Nernst¹⁰⁶⁾ deutete gelegentlich einer Discussion schon an, dass sich auch die Theorie elektrochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten lediglich auf Diffusionserscheinungen zurückführen lässt. E. Brunner (loc. cit.) untersuchte nun auf Anregung von Nernst Auflösungsvorgänge, bei denen sich chemische Reactionen abspielen und fand, dass die Constante A der Auflösungsgeschwindigkeit in der Gleichung von Noyes und Whitney sich durch Diffusionscoëffizient D der lösenden Flüssigkeit bezw. des gelösten Körpers und Dicke δ der „adhärierenden Schicht“ ausdrücken lässt. Noyes und Whitney fanden, wenn dx die in der Zeit dt gelöste Stoffmenge, c und C die augenblickliche und die Sättigungsconcentration darstellen,

$$\frac{dx}{dt} = A(C - c),$$

oder integrirt, wenn $x = c \cdot v$, wo v das Volumen der Lösung,

$$A = \frac{v}{t} \cdot \log \frac{C}{C - c}.$$

Die Versuche Brunner's ergaben:

$$\frac{dx}{dt} = D \cdot F \cdot \frac{C - c}{\delta},$$

worin F die Oberfläche der aufzulösenden Substanz, also die Berührungsfläche der festen und flüssigen Phase, darstellt. Die auf die Flächeneinheit bezogene Auflösungsgeschwindigkeit ist

¹⁰⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 283 (1900).

¹⁰⁶⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 267 (1900).

also lediglich von D und δ abhängig, wenn man in erster Annäherung annimmt, dass dem Körper eine ruhende Schicht δ anhaftet, in welcher die Diffusion stattfindet. Besser veranschaulicht dies die graphische Darstellung.

Fig. II.

Ordinaten sind die Concentrationen mit den oben gewählten Bezeichnungen, Abscissen die Entfernungen von der Grenzfläche. δ hängt von Temperatur und Rührgeschwindigkeit ab und berechnet sich aus Brunner's Versuchen zu 0,018 bis 0,052 mm. Die Auflösungsgeschwindigkeit fand er proportional der Potenz $2/3$ der Tourenzahl seines Rührers, eine Beziehung, die indessen von der speciellen Versuchsanordnung abhängt.

In Wirklichkeit ändert sich die Concentration nicht längs einer gebrochenen Linie, sondern, wie die punktirte Curve andeutet, in einer stetig gekrümmten, so dass die Diffusion in der Nähe des Punktes B eine Beschleunigung durch die Bewegung erfährt. Der Antheil an der Bewegung liess sich hier nicht angeben, während im Falle eines cylindrischen Gefässes mit senkrechter Axe, in dessen Mitte sich eine kreisrunde, horizontale Scheibe dreht (Annäherung an die Verhältnisse der Elektroanalyse: Schalc-Hängeelektrode), hydrodynamische Betrachtungen¹⁰⁷⁾ ergeben, dass der Geschwindigkeitsabfall von der rotirenden Scheibe bis zur Wandung des Cylinders einer logarithmischen Curve folgt. Der Fehler, den man durch obige

¹⁰⁷⁾ Für die Anleitung zu denselben bin ich Herrn Prof. Dr. Sommerfeld, hier, zu besonderem Danke verpflichtet.

Abstraction begeht, ist also nicht gross. Ferner folgt auch hieraus die schon erwähnte Thatsache, dass Erhöhung der Tourenzahl die practisch in Ruhe befindliche Schicht verkleinert.

Da also bei constanter Tourenzahl die Auflösungsgeschwindigkeit allein von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt, so folgt hieraus, dass z. B. die Auflösung fester Benzoëssäure in Wasser ebenso schnell erfolgen muss wie — *ceteris paribus* — die Lösung eines Oxydes in derselben Säure, z. B. des Magnesiumoxydes, wenn seine Löslichkeit in Wasser klein ist gegenüber der Concentration der Säure. Diese und andere Folgerungen wurden von Brunner experimentell bestätigt. Auch elektrochemische Reactionen zog er mit gutem Erfolge zum Beweise der Theorie heran; hier giebt die Stromstärke in einfachster Weise die Grösse des Umsatzes an¹⁰⁸). Aber gerade bei der Lösung und Fällung eines Metalles (Silber) scheiterten seine Versuche, und ich glaube durch die bei der Elektrolyse des Palladiums gesammelten Erfahrungen wenigstens qualitativ die Theorie ergänzen zu können.

Wie Brunner den Process der Auflösung in drei Theile zergliedert, so ergibt sich hier umgekehrt für die Ausfällung: 1. Diffusion des Stoffes (hier Metall) nach der Grenzfläche hin, 2. chemische Reaction in einer der beiden Phasen (Entladung der Metallionen), 3. Uebertritt von der flüssigen in die feste Phase, der sehr schnell erfolgen muss. „In der Grenzschicht, sagt Nernst (*loc. cit.* Seite 54), stellt sich das Gleichgewicht mit so grosser Geschwindigkeit ein, dass dagegen der Ausgleich durch Diffusion langsam erfolgt“. Verläuft der zweite Vorgang sehr langsam gegenüber der Diffusion, so kann das Rühren keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaction ausüben, weil auch ohne dieses stets genügend Stoff zur Reactionsschicht

¹⁰⁸) Mannigfache Anwendungen wird auch die Technik durch vermehrte Benutzung der Rührvorrichtung oder Steigerung der Geschwindigkeit bei schon vorhandenen von diesen Erscheinungen machen, wie bei der elektrolytischen Darstellung von Zinkweiss, Bleiweiss u. s. w.

diffundirt. Bei einer mittleren Geschwindigkeit des zweiten Vorganges muss sich dann eine Grenze der Tourenzahl feststellen lassen, bis zu der hinauf das Rühren von Einfluss ist. Dieser Fall scheint, wie ich einer Privatmittheilung des Herrn Professor Dr. H. Goldschmidt, Christiania, verdanke, dort vorzuliegen, wo die elektrolytische Reduction gewisser organischer Verbindungen bis zu einer Tourenzahl von etwa 3000 pro Minute noch durch Rühren beschleunigt wird. Und endlich kann der genannte Vorgang mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit erfolgen, dann ist jede erreichbare Tourenzahl noch im Stande, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen¹⁰⁹⁾. In diese Kategorie gehört der vorliegende Fall der Entladung von Metallionen. Die Ausfällungsgeschwindigkeit wird nach dem Vorstehenden bei gegebener Stromstärke und Concentration lediglich von Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Diffusionscoefficient des Metallsalzes abhängen, und sie wird dann auch gleich der Auflösungsgeschwindigkeit sein, wenn die Concentration des Metalls in unmittelbarer Nähe der Kathode nahezu Null ist. Nun besteht für jedes Metall eine aus der Nernst'schen Formel berechenbare Polarisationsspannung, bei der diese Concentration klein gegen diejenige der Aussenlösung wird. Von hier ab wächst eine Zeit lang die Stromstärke nicht mehr merklich mit der Spannung, bis das Zersetzungspotential eines anderen Ions erreicht ist, dessen Abscheidung wieder ein Ansteigen des Stromes ermöglicht. Um den Vorgang der Ausfällung zu veranschaulichen, haben wir nur die vorhergehende Figur umzukehren und übersehen dann ohne weitere Erläuterung die ganz analogen Verhältnisse (siehe Fig. III auf Seite 295).

Homogene Aussenlösung, allmählicher Uebergang in die Diffusionsschicht, welche sich practisch in Ruhe befindet; die ideelle Grösse δ erhalten durch Anlegen der Tangenten an die geradlinigen Endstücke der Curve.

¹⁰⁹⁾ Bestätigt durch Brunner und Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 31 (1903).

Man wird vortheilhaft bei den meisten Elektroanalysen, bei denen die Mitausscheidung eines anderen Ions vermieden werden soll, unterhalb dieses Spannungsbereiches bleiben, in welchem die Stromstärke von der Spannung merklich unabhängig ist, und hat dadurch eine geringe Menge Metall jeweilig im Ueberschuss über die durchgeführte Elektricitätsmenge an der Elektrode vorrätzig. Sinkt die Gesamtconcentration des Metalls, so nähert sich bei constanter Stromstärke die Spannung

Fig. III.

jenem Bereich, d. h. sie erreicht die in meiner vorläufigen Veröffentlichung (loc. cit. Seite 387) so genannte „kritische Spannung“, oberhalb deren dann theils die „Streuung der Stromlinien“ keine genügende mehr ist, theils, wie beim Palladium, der entwickelte Wasserstoff störend zu wirken beginnt. Daraus folgt also die Seite 289 angegebene Regel, den Strom bis zur Ausfällung des grösseren Theiles Metall continuirlich so zu verkleinern, dass die Fällung dem Faraday'schen Gesetze gemäss erfolgt.

Es erhebt sich nun die Frage: Wie können wir in der Gleichung von Brunner die einzelnen Grössen zu Gunsten einer hohen Geschwindigkeit zweckmässig beeinflussen? Zunächst den Diffusionscoefficienten; wenn das Kation eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit besitzt als das Anion, so kann es von der „hemmenden“ Wirkung des letzteren durch Zusatz eines Salzes mit gleichem Anion befreit werden. Zweifellos liegt hierin die Erklärung für den Nutzen mancher empirisch gefundener Zusätze in elektroanalytischen Vorschriften, deren

Wirkungsweise bislang räthselhaft blieb, so z. B. Ammoniumsulfat zu Sulfatlösungen, in denen man Complexbildung nur gezwungen annehmen kann. Im Falle der Palladiumbestimmung unterblieb ein solcher Zusatz vor allem deshalb, damit keine neuen Reagentien in die Atomgewichtsbestimmung gelangten. Durch Temperaturerhöhung lässt sich jedoch die Diffusion erheblich beschleunigen.

Ueber die Grösse des Diffusionsweges ist schon oben das Nöthige gesagt: er wird ebenfalls durch Temperaturerhöhung, wesentlich aber durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit verkleinert, und mechanische Convection tritt an die Stelle der äusserst langsamen Diffusion. In welchem Maasse gerade die letztere quantitative Ausfällungen verzögert, beobachtet man z. B. bei Verwendung von Hängeelektroden, etwa der Winkler'schen oder eines Cylinders mit Spirale, wenn weder durch Wärmezufuhr noch durch Gasentwicklung für eine Strömung der Flüssigkeit, d. h. Convection, gesorgt ist; der Elektrolyt enthält in der Nähe des Bodens noch viel Metall, wenn in den höheren Schichten schon eine fast quantitative Abscheidung erfolgt ist, und selbst Gasentwicklung hilft diesem Missstande nur unvollkommen ab, da sie naturgemäss auf dem Boden gerade am schwächsten ist, ein Umstand, der wieder sehr zu Gunsten der neuerdings angefeindeten¹¹⁰⁾ Schalenkathode spricht. Die Verwendung der Classen'schen Schale empfiehlt sich ferner bei Betrachtung der dritten Grösse der obigen Gleichung, F , der Berührungsfläche der heterogenen Phasen. Je grösser dieselbe ist, um so mehr Metall kann natürlich in der gleichen Zeit abgeschieden werden. F war bei den Versuchen in der erwähnten grossen Platinschale rund 200 ccm. Will man scharfe Ecken und Kanten vermeiden, wie es zur Abscheidung der relativ grossen, in der vorliegenden Arbeit benutzten Metallmengen unbedingt erforderlich ist, so dürfte auch wohl keine andere Form der Kathode aufzufinden

¹¹⁰⁾ Förster, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 764 (1903).

sein, die einen ähnlich gleichmässigen Krümmungsradius besitzt. Davon abgesehen, bietet sich bei der schnellen Bewegung der Flüssigkeit die Schale von selbst als die denkbar einfachste Apparatur dar.

Die oben erwähnte Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit der dargelegten Theorie geht aus folgenden Tabellen hervor.

Tab. 8.

Maximale Stromstärke 0,25 Amp.

Nr.	Pd gefällt g	Z _w Stunden	Z _f	Z _w — Z _f	n
1	0,77	5,5	1,55	3,95	500
2	0,6	4,45	1,20	3,25	620
3	0,95	4,5	1,91	2,49	800
4	2,3	6	4,62	1,38	1000

Z_w bedeutet die wahre Dauer der Fällung in Stunden, Z_f die nach dem Faraday'schen Gesetze für den Fall berechnete, dass der ganze Strom auf die Metallfällung verwandt würde, n die Tourenzahl des Rührers pro Minute.

Am deutlichsten folgt der Zusammenhang zwischen Tourenzahl und Ausfällungszeit aus dem Vergleich der Spalten n und Z_w — Z_f der zur „Ausfällung der Reste“ nöthigen Zeit. Auch die Differenzen, die durch Vorsetzung von Δ bezeichnet sind, zeigen hier Proportionalität:

Tab. 8a.

ΔZ	Δn
0,70	120
0,76	180
1,11	200

Die Beziehung zwischen Tourenzahl und Spannung, wie sie bei jeder Analyse beobachtet werden konnte, beleuchtet die

Tab. 9.

	n	Elektroden- spannung in Volt
a. Steigende Tourenzahl	1100	1,10
	1250	1,05
b. Sinkende Tourenzahl	1250	1,0
	800	1,20

Im Anschluss an meine vorläufige Notiz (loc. cit.) über Elektroanalyse unter Anwendung rotirender Elektroden glaubt Henry Sand¹¹¹⁾ die dabei auftretenden Erscheinungen schon aus einer vor vier Jahren von ihm veröffentlichten Arbeit¹¹²⁾ erklären zu können. Das ist aber durchaus nicht in allgemein befriedigender Weise der Fall. Sand hat damals eine Diffusionsformel „ohne alle Convection oder künstliche Flüssigkeitsbewegung“ für die Abhängigkeit der Metallconcentration an der Elektrode von der Zeit abgeleitet und dieselbe zur Bestimmung des Diffusionscoëfficienten benutzt¹¹³⁾. Er hat ferner beobachtet, dass mit zunehmender Verarmung an Kupfer in steigendem Maasse Wasserstoffentwicklung (!) eintritt, dass aber das Verhältniss dieser beiden Educte durch mechanisches Rühren — er geht bis zu 540 Umdrehungen pro Minute — zu Gunsten des Metalls stark beeinflusst werden kann, weil im letzteren Falle ja die Concentration des Kupfers an der Elektrode wieder erhöht wird. Die Versuchsergebnisse sind nicht zu bezweifeln, aber von der näheren Beziehung zwischen Rühr- und Reaktionsgeschwindigkeit und von einer anschaulichen Deutung des Vorganges ist hier gar keine Rede, und ebensowenig dürfte in

¹¹¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 452—454 (1904).

¹¹²⁾ Im Auszug: Zeitsch. f. physik. Chem. **35**, 641—651 (1900), ausführlich in Philos. Magaz. **1** [VI] 45—79 (1901).

¹¹³⁾ Den Zusammenhang zwischen den wichtigsten Grössen dieser Gleichung hat Ullmann schon 1896 erkannt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 442 Ref. (1897).

der jüngsten Veröffentlichung des Herrn Sand (Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 452) mit der Bemerkung ein neuer Gesichtspunkt gewonnen sein, dass die Stromdichten allein von der Flüssigkeitserneuerung an der Elektrode abhängen. Ein Vergleich der in galvanischen und analytischen Vorschriften gegebenen Stromdichten mit den Diffusionscoefficienten lässt dies deutlich erkennen. Die (loc. cit. Seite 453) nach t^{114}) aufgelöste Gleichung giebt zwar ebenfalls über den Einfluss der in Betracht kommenden Grössen Auskunft; die von Nernst und Brunner aufgestellte und experimentell gestützte Theorie umfasst dagegen das Problem in weit allgemeinerer Art, vor allem durch die Verknüpfung von physikalischen, chemischen und elektrochemischen Vorgängen sowohl in der Richtung fest $\rightarrow$ flüssig wie umgekehrt. Somit liegt kein Grund vor, von der hier gegebenen a. a. O. in Aussicht gestellten Theorie abzuweichen, der sich die Versuche des Herrn Sand auch zwanglos einordnen.

Noch ein letzter Punkt verdient aber hier Beachtung, der in den bisherigen Arbeiten mit verhältnissmässig niedriger Tourenzahl eine minder wichtige Rolle spielte: die schnell rotirenden Flüssigkeiten üben einen nicht zu unterschätzenden Druck auf die Gefässwandung, hier also auf die Kathode aus, und es wäre zu verwundern, wenn dieser nicht bei der Abscheidung des Metalls mitwirkte. In der That wird in der Technik durch den directen, wenn auch gelinden Druck fester Körper eine dichtere Beschaffenheit z. B. des Elektrolytkupfers erzielt (Elmore-Verfahren)¹¹⁵⁾. Auch im vorliegenden Falle

¹¹⁴⁾ t = Zeit, in der die Concentration an der Elektrode auf 0 sinkt.

¹¹⁵⁾ Herrn Geheimrath Prof. Dr. Borchers verdanke ich die Mittheilung, dass Cowper-Coles seit einiger Zeit auch technisch mit lebhaft bewegten Kathoden dieselbe Wirkung erzielt wie das oben genannte Verfahren durch langsame Drehung und Reibung mit Achatsteinen. Vergl. Borchers, die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung 1900, bei Knapp 1901, Seite 75, sowie Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 331 (1900).

ist leicht zu beobachten, wie sogar kleine, schwammig abgeschiedene Theilchen mit grosser Festigkeit an der Elektrode haften, ja dass man eine schwammige Schicht, wenn sie nicht zu dick ist, wieder mit compactem Metall überziehen kann; es ist also anzunehmen, dass auch die rein metallisch abgeschiedenen Theilchen unter dem Drucke der Flüssigkeit ein festes Gefüge erhalten. Die Bestimmung der specifischen Gewichte liess sich in diesem Falle leider nicht ausführen, würde aber interessante Aufschlüsse liefern. Nimmt man eine mittlere Geschwindigkeit von 600 Umdrehungen pro Minute und als rotirende Anode eine Scheibe von 5 cm Durchmesser an, so ergibt eine überschlägliche Rechnung unter Vernachlässigung des Coëfficienten der Flüssigkeitsreibung den Druck auf die 10 cm Durchmesser besitzende Kathode zu etwa $0,005 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$.

Die Wirkungsweise dieses Druckes kann man sich etwa in folgender Art vorstellen. Alle Forschungen über die Colloide haben ergeben, dass letztere in ihren Eigenschaften zwischen den festen und den flüssigen Körpern stehen, und man kann leicht annehmen¹¹⁶⁾, dass auch bei der Entladung von Metallionen ein zwar sehr schneller, aber stetiger Uebergang vom flüssigen Ionen- in den colloidalen entladenen und endlich in den sogenannten festen Zustand erfolgt. Ferner ist jede Annahme darüber hier überflüssig, ob das krystallinische Metall direct im festen Zustande aus dem colloidalen entsteht oder nach der Art der flüssigen Krystalle schon eine gewisse Orientirung vorhergeht. Sicher ist, dass der Druck (Schütteln, Ausschleudern u. s. w.) die Gelbindung beschleunigt, wie sich das z. B. beim Zusammenballen von Chlorsilber unter dem Einflusse einer kräftigen Rotation beobachten lässt, und in ganz analoger Weise kann somit der oben

¹¹⁶⁾ Johann Nepomuk Fuchs weist schon im Jahre 1833 darauf hin, dass alle Reactionen durch den amorphen Zustand hindurchgehen müssen, der nach Jordis (Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 514) für den colloidalen charakteristisch ist.

seiner Grössenordnung nach berechnete Druck beim Uebergang des Sols in das Gel die festere Abscheidung des Metalls gegenüber dem aus ruhender Flüssigkeit gefällten veranlassen.

In den vorstehenden Ausführungen ist angenommen, dass die Homogenität der Aussenlösung erhalten bliebe, da nach älteren Versuchen¹¹⁷⁾ keine wesentlichen Verschiebungen der Concentration durch Centrifugiren zu erwarten waren. Die jüngst erschienene Arbeit von van Calcar und C. A. Lobry de Bruyn¹¹⁸⁾ stellt aber ausser Zweifel, dass eine Trennung des gelösten Körpers vom Lösungsmittel bei einer Geschwindigkeit von 2400 Touren pro Minute möglich ist¹¹⁹⁾ und macht ebenso wie die Arbeit von de Bruyn und Wolff¹²⁰⁾ einen continuirlichen Uebergang von „wahren“ Lösungen über die colloidalen zu den Suspensionen sehr wahrscheinlich. Demnach werden wir auch bei der für die Elektroanalyse benutzten Versuchsanordnung eine geringe Beschleunigung durch den besagten Effect zu erwarten haben.

Versuchsreihen und Berechnung der Analysen.

Für das Palladosamminchlorid kann die Zusammensetzung $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{Cl})_2$ als sichergestellt gelten. Bezeichnet P die Einwage, r die Summe der Atomgewichte der übrigen Bestandtheile ausser Palladium, den Molekülrest, g die gewogene Menge Chlorsilber und p_r die aus letzterer berechnete Menge des in der Einwage vorhandenen Molekülrestes, so verhält sich das gesuchte Atomgewicht

$$x : r = (P - p_r) : p_r,$$

und da

¹¹⁷⁾ Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **11**, 306 (1819).

¹¹⁸⁾ Chem. Centralbl. 1904, II, Seite 5.

¹¹⁹⁾ Ueber Gasscheidungen durch Centrifugalkraft haben schon vorher Bredig (Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 459—472 (1895) sowie Bredig und Haber (Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, Seite 452 bis 464 berichtet.

¹²⁰⁾ Chem. Centralbl. 1904, II, Seite 4.

$$p_r = \frac{r}{[2 \text{ AgCl}]} \cdot g,$$

so wird

$$\begin{aligned} x &= r \frac{P - p_r}{p_r} = \frac{P}{g} [2 \text{ AgCl}] - r \\ &= \frac{P}{g} \cdot 286,76 - 105,028 \quad (\text{Reihe 1 und 2}). \end{aligned}$$

Ist ferner p die gewogene Menge Palladium, so ergibt sich unter Beibehaltung der obigen Bezeichnungen

$$\begin{aligned} x : r &= p : (P - p) \\ x &= r \cdot \frac{p}{P - p} \\ &= 105,028 \cdot \frac{p}{P - p} \quad (\text{Reihe 3}). \end{aligned}$$

In den folgenden Tabellen sind die durch Reduction jeder Einzelwägung erhaltenen Gewichte und die daraus sich ableitenden Zahlen aufgeführt. Der wahrscheinlichste Werth für das Mittel aus einer Versuchsreihe ergibt sich mit Berücksichtigung der Erfahrung, dass im allgemeinen die „Gewichte“ (im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung) der Bestimmungen sich verhalten wie die benutzten Substanzmengen¹²¹⁾, durch Berechnung des Atomgewichts aus der Summe der einzeln gewogenen Mengen.

¹²¹⁾ Da man in den meisten Fällen keinen sicheren Einblick in den Einfluss der verschiedenen Fehler der Ausführung besitzt.

Reihe 1.

Chlorbestimmungen.

1. Fällung des Palladiums durch Elektrolyse.

Nr.	P	p	pC. Metall	x aus dem Metall- gehalt	g	pC. Chlor	x
Subst. II	1	1,06045	0,53609	50,553	107,38	—	—
	2	1,00028	0,50528	50,493	107,28	1,35867	33,583
Subst. III	3	1,66386	0,84085	50,541	107,33	2,25437	33,504
	4	0,83195	0,42092	50,594	107,56	1,12282	33,369
	5	1,91591	0,96886	50,569	107,44	2,59799	33,527
$\Sigma_5 P = 5,41200$					7,33385		

Wahrscheinliches Mittel: 106,59.

Reihe 2.

2. Fällung des Palladiums durch Hydrazinsulfat.

Nr.	P	pC. Metall	g	pC. Chlor	x
Subst. II	1	1,32423	50,12	1,78656	33,356
	2	1,02642	50,29	1,39247	33,542
Subst. III	3	1,30335	50,36	1,76875	33,554
	4	1,59709	—	2,16641	33,539
	5	1,88622	50,49	2,55028	33,431
	6	2,59665	50,68	3,51783	33,497
		9,73396		13,18230	

Wahrscheinliches Mittel: 106,82.

Wahrscheinliches Mittel aus sämtlichen Chlorbestimmungen

(15,14596 : 20,51615) 106,67.

*Reihe 3.***Metallbestimmungen.**

Nr.	P	p	pC. Palladium	x	Maximale ND ₁₀₀ Amp.	Höchste Temperatur	Quantitativ nach Stunden	Touren ¹²²⁾ pro Minute	
Substanz I	1	0,62446	0,31470	50,396	106,70	0,05	55°	7	450
	2	0,83878	0,42280	50,407	106,75	0,14	65°	5½	500
	3	1,50282	0,75725	50,389	106,67	0,22	70°	7	500
Substanz II	4	1,06704	0,53763	50,385	106,66	0,23	65°	5	600
	5	1,98342	0,99971	50,403	106,74	0,26	65°	5	600
	6	1,53093	0,77153	50,396	106,71	0,25	64°	5½	620
	7	1,18995	0,59971	50,398	106,71	0,38	65°	4¾	620
	8	0,62635	0,31572	50,406	106,75	0,20	65°	4	700
Substanz III	9	1,76110	0,88739	50,388	106,67	0,50	65°	3½	1240
	10	3,79639	1,91298	50,389	106,68	0,43	65°	7	1000
	11	3,97553	2,00333	50,392	106,69	0,40	68°	5½	1000—1200
	12	4,62100	2,32834	50,386	106,66	0,30	63°	7½	800—1000
	23,51777	11,85109	Wahrscheinliches Mittel: 106,688.						

Grösster Werth: 106,75

Kleinsten Werth: 106,66

Abweichung: 0,09

Arithmetisches Mittel: 106,699.

Die Wahl zwischen den so erhaltenen drei Werthen wird durch folgende Umstände bestimmt. Einmal wird schon bei der in den Hauptreihen 1 und 2 nothwendigen Rechnungsmethode der „verhältnissmässige Fehler“ grösser als in der Reihe 3, wie durch Differentiation der vorstehenden Gleichungen

¹²²⁾ Von Nr. 6 an wurde gegen Schluss die Tourenzahl gesteigert; die Maximalwerthe sind angegeben.

nach dem veränderlichen Verhältniss und Division durch die Ausgangsgleichung folgt¹²³⁾.

Sodann bringt die analytische Methode in die beiden ersten Reihen ein weit stärkeres, persönliches Moment als in die letzte, bei der ein Filtriren u. s. w. ausgeschlossen ist. Auch ist immerhin möglich, dass die grossen Mengen Ammoniak, die vorwiegend in den Versuchen der Reihe 1 lange mit der Luft in Berührung standen, Salzsäure von aussen angezogen haben, die selbst bei der grössten Vorsicht in der Luft jedes Laboratoriums vorhanden ist. Demgemäss ist auch die Uebereinstimmung der Werthe in den beiden ersten Reihen untereinander derart unbefriedigend, dass die grosse Annäherung ihres Mittels an das der dritten Reihe wohl nur als Zufall zu betrachten ist.

Da die dritte Reihe mehr als zehn Beobachtungen enthält, so liegt gegen die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung hier kein Bedenken vor, sofern man sich dessen bewusst bleibt, dass sie nur für die Beurtheilung der zufälligen, in der Ausführung liegenden Fehler, nicht für die der Methode von Bedeutung ist. Legt man auch hier jeder Bestimmung ein „Gewicht“ γ proportional der verwandten Substanzmenge bei, so ergibt sich der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Bestimmung ε nach der Formel

$$\varepsilon = \pm 0,674 \sqrt{\frac{\sum (\gamma \cdot d^2)}{n-1}},$$

worin d die Abweichung jedes Werthes vom arithmetischen Mittel aller, n die Zahl der Bestimmungen und Σ die Summe aller entsprechend gebildeten Glieder bezeichnet, zu

$$\varepsilon = \pm 0,0368.$$

Man findet nun, dass sieben Werthe eine kleinere, fünf Werthe eine grössere Abweichung zeigen. Der wahrscheinliche Fehler des Resultats folgt entsprechend aus der Formel

¹²³⁾ Ostwald, Allgem. Chem. I, Seite 24 (2. Aufl. 1891).

$$E = \pm 0,674 \sqrt{\frac{\sum(\gamma \cdot f^2)}{(n-1) \sum \gamma}}^{124)}$$

zu

$$E = \pm 0,006.$$

Führt man dieselbe Berechnung so durch, dass man allen Bestimmungen gleiches Gewicht beilegt, so folgt für

$$\varepsilon = \pm 0,022;$$

jetzt haben sieben Werthe eine grössere, fünf eine kleinere Abweichung, als die Rechnung ergibt. Der wahrscheinliche Fehler des Resultats wird auch bei dieser Rechnungsweise

$$E = \pm 0,006;$$

somit ist also

$$\text{Pd} = 106,688 \pm 0,006.$$

Discussion des Endwerthes.

Der gefundene Werth ist höher als das periodische System es vielleicht wünschenswerth erscheinen lässt. Während die schweren Platinmetalle zwischen Ir und Pt ein Minimum der Differenz zwischen den Atomgewichten zeigen:

Os	Ir	Pt	: Au
191	193,0	194,8	197,2,
Diff.:	2	1,8	2,4

würde sich das Verhältniss bei den leichten Platinmetallen gerade umkehren:

Ru	Rh	Pd	: Ag
101,7	103,0	106,7	107,93.
Diff.:	1,3	3,7	1,2

Dabei wird die Differenz zwischen Pd und Rh ausserordentlich gross. Unter der Unzahl theoretischer Arbeiten über den Zusammenhang zwischen den Atomgewichtswerthen ist diejenige

¹²⁴⁾ Nach Vallier, *Compt. rend.* **128**, 654 (1899) ist

$$E = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\sum A^3}{\sum A^2}.$$

Hiernach wird die wahrscheinliche Abweichung $E = -0,0066$, also sehr nahe der oben gefundenen.

von Rydberg¹²⁵⁾ die einzige auf rationeller Grundlage beruhende. In seine Anordnung passt der niedrigere Werth besser, während der höhere mehr für die aus der Lorenzschen Zwillingsregel sich ergebende Zusammengehörigkeit von Palladium und Silber spricht¹²⁶⁾.

Von etwaigen Fehlerquellen ist die Möglichkeit des Einschlusses von Elektrolytflüssigkeit sehr gering, da das Auskochen der Niederschläge mit Wasser und das Eindampfen des letzteren keine Spur derselben erkennen liessen. Nur unter dem grössten Vorbehalt könnte man die Vermuthung aussprechen, dass etwa ein noch unbekanntes Element mit dem Atomgewicht um 150¹²⁷⁾ den hohen Werth in dieser und früheren Bestimmungen veranlasst habe. Eher dürften noch die Methoden der Analyse und der Reindarstellung der verwendeten Körper für die Verschiedenheit verantwortlich gemacht werden. Da in keinem Falle von zwei Bearbeitern in gleicher Weise verfahren worden ist, so wäre eine Ermittlung des wahrscheinlichen Werthes aus allen vorliegenden Bestimmungen nach der Methode der kleinsten Quadrate unstatthaft. Das arithmetische Mittel aller Bestimmungen unter Einschluss des hier gefundenen Werthes ergibt sich zu 106,48, also nicht wesentlich verschieden von dem bisherigen Mittelwerthe. Angesichts der grossen, den Methoden entspringenden Fehler dürfte die Angabe mehrerer Decimalstellen, obgleich die Fehler der Ausführung dieselbe rechtfertigen, überflüssig erscheinen, und die vorliegende Arbeit ergibt somit für das Atomgewicht des Palladiums den wahrscheinlichen Werth

106,7.

¹²⁵⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 66—102 (1897).

¹²⁶⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 103—105 (1897).

¹²⁷⁾ Von Borchers, Beziehungen zwischen Aequivalentvolumen und Atomgewicht, Seite 17, unter VIII c 7 verzeichnet.

Zusammenfassung.

1) Es wurde eine kritische Uebersicht über die vorhandenen Bestimmungen des Atomgewichts gegeben.

2) Es wurde zum ersten Male eine einwandfreie Methode der Chlorbestimmung in Palladium enthaltenden Verbindungen angebahnt.

3) Die bisherigen unvollkommenen Methoden der quantitativen elektrolytischen Fällung des Palladiums wurden zum grossen Theil nachgeprüft und durch eine neue Methode der Fällung aus schwefelsaurer Lösung unter Anwendung schnell rotirender Anoden ersetzt.

4) Die Wirkungen der schnellen Rotation der Elektroden wurden qualitativ untersucht und durch die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen von Nernst und Brunner zu erklären versucht.

5) Das Atomgewicht des Palladiums wurde mit Hülfe der neuen elektrolytischen Methode zu 106,7 ermittelt.

Aachen, September 1904.