Die Oxyde des Palladiums.

Von

LOTHAR WÖHLER und JAMES KÖNIG.

(Zur Berichtigung.)

Herr BELLUCCI¹ beklagt sich darüber, daß wir in unserer Abhandlung über die Oxyde des Palladiums² nicht auch seine Analyse eines feuchten Palladiumdioxyds zitiert haben, die in der Gazz. chim. Ital. 35¹ (1905), 350, einen Monat vor dem Einlaufdatum unserer Abhandlung erschien. Wir bedauern das kleine Versehen, das natürlich darin seinen Grund hat, daß wir von dieser Analyse keine Kenntnis hatten, da sie in einem Aufsätze sich findet, der überschrieben ist „die Palladiumsulfocyanate“. Da das Referat des Centralblattes, das bei der Korrektur uns schon zugänglich war, nur von einigen Leitfähigkeitsbestimmungen der Palladiumrhodanate berichtete, entsprechend der Überschrift, so konnten wir die in das italienische Original eingeflochtene Analyse des Dioxyds gewiß nicht vermuten. Sie hätte übrigens unsere Abhandlung um nichts geändert.

Wenn Herr BELLUCCI nämlich weiter bemerkt, daß aus seiner Abhandlung hervorgeht, daß er selbst die Zersetzung des Palladiumdioxydhydrats beim Trocknen unter Sauerstoffverlust bemerkt habe, daß es daher am Platze gewesen wäre, wenn wir diese seine Abhandlung ebenfalls beachtet hätten, und daß deshalb unsere Kritik seiner früheren Analysen ihn nicht berühre, so entspricht das nicht den Tatsachen und darf deshalb nicht unwidersprochen bleiben, weil hiernach der Eindruck hervorgerufen wird, als hätten wir, um Kritik üben zu können, diese in Frage stehende Ergänzung unterdrückt. Herrn BELLUCCIS jüngste Analyse des feuchten und

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 287.

² Z. anorg. Chem. 46 (1905), 323.

daher unzersetzten Palladiumdioxyds geschah jodometrisch auf nassem Wege, die früher ausgeführten¹ und von uns doch wohl mit Recht bemängelten Analysen wurden durch Glühen des bei 180—200° getrockneten Dioxyds bewirkt, wobei nur das beim Trocknen entweichende Wasser und der metallische Glührückstand bestimmt, der Sauerstoff aber aus der Differenz berechnet wurde. Wir hatten kurz darauf hingewiesen, daß in diesen Fehler, wie frühere Forscher, auch BELLUCCI verfallen sei, daß man, wie schon von L. WÖHLER an den Platinoxiden gezeigt war, den Sauerstoff direkt bestimmen müsse, und daß die von BELLUCCI angeführten vier Analysen nur rein zufällig die gefundenen theoretischen Werte ergeben haben können, da bei 200° das Dioxyd noch immer mehrere Prozent Wasser enthält, schon aber nahezu den ganzen Dioxyd-Sauerstoff verloren hat, den Voraussetzungen für die Anwendbarkeit dieser Methode daher gar nicht entspricht.

In dem von uns übersehenen neuen Bericht gibt Herr BELLUCCI nur eine übrigens richtige Analyse des feuchten Dioxyds — durch Zersetzung mit Salzsäure und jodometrische Titration des Chlors — indem er die Bestimmung des Hydratationsgrades der trocknen Verbindung, nicht ihres Sauerstoffgehalts, einer weiteren Untersuchung vorbehält. Von den früheren Analysen wird nichts erwähnt und nichts von ihren Fehlern. Wenn Herr BELLUCCI unsere Erfahrungen über den Zerfall des Palladiumdioxyds beim Trocknen nunmehr bestätigen kann, so ist das erfreulich, aber mitgeteilt hat er diese Bestätigung nie.

Übrigens ist in Anbetracht der besonderen Eigenschaften der Edeloxyde der analytische Irrtum, dem neben BELLUCCI mehrere Forscher verfallen sind, nichts Ungewöhnliches, und auch nicht als solches von uns angesprochen worden, wenngleich er in seinen Folgen für die Entdeckung neuer Oxyde sehr verhängnisvoll war, und vor ihm deshalb schon früher besonders gewarnt worden ist.

¹ *Atti d. R. Acc. de Lincei* [5] 13 (1904), 391.