dul mit vielem warmen Wasser gekocht, so scheidet sich außer metallischem Quecksilber, ein schwerlösliches krystallinisches Salz von citronengelber Farbe ab, das durch Kochen mit mehr Wasser wiederum zersetzt wird, und das theils für salpetrigsaures, theils für basisch salpetersaures Quecksilberoxydul gehalten worden ist; es ist indessen ein Doppelsalz aus salpetersaurem Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Dafs das Quecksilberoxydul zu den starken Basen gehört, ergiebt sich daraus, dafs es mit Kohlensäure ein wasserfreies neutrales, freilich dabei sehr leicht zersetzbares Salz bildet, eine Eigenschaft, die nur sehr starken Basen gemein ist, dafs es überhaupt mit Säuren, auch mit sehr schwachen, bestimmtere Verbindungen bildet, als sonst Basen, die man zu den stärkeren rechnet. Die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit den meisten organischen Säuren haben viel Aehnlichkeit mit denen, welche das Silberoxyd mit denselben bildet; sie gehören bisweilen zu den schwerlöslichsten Salzen, doch sind die des Quecksilberoxyduls noch schwerlöslicher, als die des Silberoxyds.

Ueber einige Verbindungen der Palladium- Haloide mit Ammoniak;

von Dr. H. Fehling.

In Besitz einer kleinen Quantität Palladium, schien es mir nicht uninteressant, die Verbindungen einiger seiner Haloide mit Ammoniak zu untersuchen. Die Bestimmung des Palladiums in diesen Verbindungen geschah durch allmähliges vorsichtiges Erhitzen bis zum Glühen; die so erhaltenen Resultate stimmten mit denen, welche ich durch Glühen der Verbindungen mit kohlensaurem Natron erhielt, ganz genau. Stickstoff und Wasserstoff wurden, wie bei

organischen Substanzen bestimmt, letzterer als Wasser, ersteres wurde als Gas gemessen. Die Bestimmung beider geschah meistens gleichzeitig, indem ich den Liebig'schen Apparat zur quantitativen Stickstoffbestimmung anwandte, doch war kein Kalkhydrat ans Ende der Röhre gebracht, da hier keine Kohlensäure auszutreiben war und die Differenz vor und nach der Verbrennung direct das Volumen des Stickstoffs gab.

Ein kleiner Verlust von Wasserstoff konnte allerdings dadurch herbeigeführt werden, daß etwas Wasserdampf im Verbrennungsrohr blieb und sich nach dem Erkalten des Rohrs dort condensirte, doch wurde dieser Fehler durch das hygroskopische Wasser des Kupferoxyds wohl compensirt.

Die Chlorverbindungen wurden in Salpetersäure gelöst und durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber gefällt; da dieses Chlorsilber ein etwas gelbliches Ansehen hatte, zersetzte ich eine andere Quantität, mit Schwefelsäure angesäuert, durch Schwefelwasserstoff und fällte aus der erwärmten, filtrirten Flüssigkeit reines Chlorsilber. Beide Versuche gaben fast gleiche Resultate. Zur Bestimmung des Jods glühte ich die Masse mit reinem Natronhydrat, neutralisirte mit Schwefelsäure oder Essigsäure, fällte die gelbe Lösung mit Schwefelwasserstoff, um das aufgeloste Palladium zu entfernen; in der von Schwefelwasserstoff und Schwefelpalladium befreiten Flüssigkeit wurde das Jod als Jodsilber bestimmt.

Palladiumchlorür und Ammoniak.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte Auflösung von Palladiumchlorür in der Kälte mit überschüssigem Ammoniak, so bildet sich ein rother Niederschlag. Vauquelin *) stellte diese Verbindung, basisch-salzsaures Palladiumoxyd-

*) L. Gmelin's Handbuch 3te Aufl. Bd. I. S. 1403.

ammoniak, dar indem er die Auflösung des rohen Platins, nachdem Platin und Iridiumsalmiak abgeschieden waren, mit Ammoniak versetzte.

Dieser Niederschlag besteht aus gleichen Aequivalenten Palladiumchlorür und Ammoniak.

$\text{Pd Cl}_2 + \text{N}_2 \text{ H}_4$				gefunden.	
		in 100 Th.		I.	II. *)
1 At. Palladium	665,81 —	50,329 —	50,515 —	50,495	
2 „ Chlor	442,65 —	33,458 —	32,553		
2 „ Stickstoff	177,04 —	13,382 —	12,261		
6 „ Wasserstoff	37,44 —	2,831 —	2,786 —	2,878	
<hr/>				<hr/>	
1392,97 — 100,000 —				98,115.	

I.	0,388	der Verbindung	gab	0,196	Palladium
II.	0,404	„	„	0,204	„
I.	0,291	„	„	0,073	Wasser.
II.	0,278	„	„	0,072	„
I.	0,291	„	„	0,384	Chlorsilber.
I.	0,278	„	„	26,9	Cb. Ct. Stickgas.

Durch kaltes Wasser wird dieser Niederschlag nicht verändert; beim Kochen mit Wasser löst sich ein großer Theil unter Zersetzung, es bleibt ein im Verhältniß geringer brauner Rückstand, während die Lösung Salmiak enthält und einen gelben, beim Erkalten krystallisirenden Körper, der Zusammensetzung nach identisch mit dem rothen, aus dem er entstand, in der Farbe auch der folgenden Verbindung ähnlich:

0,303	gaben	0,153	Palladium	=	50,49	pCt.
0,214	„	0,286	Chlorsilber	=	32,85	pCt. Chlor.

Die Quantität des braunen Rückstands war sehr gering, er enthält dieselben Bestandtheile, Palladium, Chlor, Stickstoff und Wasserstoff, wie die rothe Verbindung, aber viel weniger Chlor.

*) Ganz mit denselben Resultaten ist diese Verbindung von Hrn. Hofmann in dem hiesigen Laboratorium analysirt worden. D. R.

0,201 Gr. dieses braunen Rückstandes hinterließ beim Glühen 0,129 Palladium = 64,18 pCt.

0,191 Gr. gaben 0,115 Chlorsilber = 14,85 pCt. Chlor. Chlor und Palladium verhalten sich hiernach, in Aequivalenten = 1 : 3.

Ist das an 100 fehlende Ammoniak, so ist die Zusammensetzung dieses Körpers $\text{Pd}_3 \text{Cl}_2 + 3 \text{N}_2 \text{H}_6$. Dann läßt seine Entstehung sich kaum erklären, da ich keine anderen Zersetzungsprodukte beobachten konnte.

	in 100 Th.	gefunden
Palladium	64,77	— 64,18
Chlor	14,35	— 14,85
Ammoniak	20,88	— 20,97
	<hr/> 100,00	<hr/> — 100,00.

Wegen der bei dieser Untersuchung angewandten geringen Menge der Substanz, haben diese Analysen wenig Werth, da sie die Zersetzung durchaus nicht erklären.

Erwärmt man die feuchte rothe Verbindung sogleich bis 100°, so wird der größte Theil gelb, im trocknen Zustande dagegen verändert sie sich nicht bei dieser Temperatur, bei 180° selbst ist die Farbe noch dieselbe; erst bei 200° geht die rothe Farbe in Gelb über, ohne daß das Gewicht sich im Geringsten verändert, doch ist diese Farbe etwas blasser, wie die der auf nassem Wege dargestellten Verbindung.

Aus dem Waschwasser der rothen Verbindung, füllen Salzsäure und Salpetersäure einen gelben, krystallinischen Körper, den man auch erhält, wenn man die durch Kochen bewirkte Lösung des rothen Chlorpalladium-Ammoniaks in Ammoniak und Wasser mit Säure versetzt. Seiner Zusammensetzung nach, ist dieser Niederschlag wieder Chlorpalladiumammoniak.

$\text{Pd Cl}_2 + \text{N}_2 \text{ H}_6.$				
	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
1 At. Palladium . . .	50,329	—	50,349	— 50,191
2 „ Chlor	33,458	—	32,831	— 33,002
2 „ Stickstoff	13,382	—	13,115	—
6 „ Wasserstoff . . .	2,831	—	3,221	— 2,830
	100,000	—	99,516.	

I. 0,429 Gr. hinterliessen 0,216 Palladium.

II. 0,261 „ „ 0,131 „

I. 0,338 „ gaben 0,098 Wasser.

II. 0,353 „ „ 0,089 „

I. 0,272 in Wasser vertheilt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, gaben 0,362 Chlorsilber.

II. 0,225 in Salpetersäure gelöst, gaben 0,301 Chlorsilber.

I. 0,319 gaben 33 C. C. Stickgas von 0° bei 28“ B.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure löst sich sowohl das rothe als das gelbe Palladiumchlorürammoniak zu einer braunen Flüssigkeit, diese saure Lösung giebt beim Trocknen eine braunrothe sehr leicht in Wasser lösliche Masse, wohl nur ein Gemenge von salpetersaurem Palladiumoxydul und Ammoniaksalzen. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak stets die rothe Verbindung.

In Ammoniak lösen sich beide Verbindungen, die rothe nur bei längerem Kochen, aus dieser alkalischen Lösung fallen Säuren die gelbe Verbindung. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösungen unter Zusatz von Ammoniak erhält man weisse Krystalle, welche 2 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Chlorpalladium enthalten.

Ammoniakgas wird von beiden Körpern absorbirt, aber ungleich rasch; unter eine Glocke mit feuchtem Ammoniakgas

gebracht, absorbirt das gelbe Salz rasch, in ganz kurzer Zeit färbt es sich weiß, und nach höchstens 24 Stunden ist die Absorbition vollendet, während bei der rothen Verbindung diese Absorbition noch nach mehreren Wochen fort dauert, und die Farbe nie rein weiß wird, sondern immer schmutzig bleibt; die Zunahme betrug nie 1 Aeq. Ammoniak und war in mehreren Versuchen verschieden.

0,256 gelbes $\text{PdCl}_2 + \text{N}_2 \text{H}_4$ nahmen um 0,063 Gr. zu = 24,60 pCt. statt 24,71 pCt.

0,236 nahmen um 0,057 pCt. zu = 24,15 pCt.

I. 0,235 Gr. der weißen Verbindung durch Absorbition von feuchtem Ammoniakgas dargestellt, gaben 39 C. C. Stickgas bei 0° und 28'' B.

I. 0,235 Gr. gaben 0,114 Gr. Wasser.

II. 0,310 Gr. aus wässerigem Ammoniak krystallisirt, gaben 52,76 C. C. Stickgas bei 0° und 28'' B., und 0,159 Wasser.

Die Berechnung giebt folgende Zahlen:

		in 100 Th.		gefunden.	
				I.	II.
1 At. Palladium	. 665,84	—	40,355		
2 „ Chlor	. . . 442,65	—	26,828		
4 „ Stickstoff	. 354,08	—	21,460	—	21,416
14 „ Wasserstoff	. 87,36	—	5,294	—	5,388
1 „ Sauerstoff	. 100,00	—	6,063		
		1649,93	100,000.		

In Wasser löst sich die Verbindung leicht, setzt man Säure hinzu, so scheidet sich aber erst nach einigen Minuten wieder das gelbe $\text{PdCl}_2 + \text{N}_2 \text{H}_4$ krystallinisch ab.

Beim Erwärmen bis 120° entweicht 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser. Dieses weiße Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, Säuren fällen daraus, doch erst nach mehre-

ren Minuten, die gelbe Verbindung krystallinisch, welche man auf diese Weise am schönsten erhält. In einem Strom von getrocknetem Ammoniak absorbirte das gelbe Palladiumchlorür-ammoniak 1 Aeq. dieses Gases.

0,443 Gr. wogen nach dem Versuch 0,512 Gr., die Zunahme beträgt 15,57 pCt.

0,472 Gr. wogen nach dem Versuch 0,541, die Zunahme beträgt 16,73 pCt., nach der Berechnung hätte sie betragen sollen 16,21 pCt.

Die Formel $\text{PdCl}_2 + \text{N}_4 \text{H}_{12}$ giebt 23,03 pCt. Stickgas.

0,279 der Verbindung gaben 49,6 C. C. Stickgas von 0°, und bei 28° B., dies beträgt 22,54 pCt. dem Gewicht nach.

Jodpalladium und Ammoniak.

Palladiumjodür löst sich leicht unter Erwärmung in Ammoniak, selbst in verdünntem leicht beim Schütteln oder Erhitzen, nur wenige Flocken scheiden sich hiebei ab, die aber verschwinden, sobald man Salzsäure zu der Flüssigkeit setzt; wird diese oder eine andere Säure bis zur Sättigung zugesetzt, so färbt sich die vorhin blaß gelbliche Flüssigkeit plötzlich dunkel, und es bildet sich ein Niederschlag, der in seiner Farbe dem etwas Iridium haltigen Platinsalmiak sehr ähnlich ist, wenn man die Vorsicht beobachtete, daß die Flüssigkeit sich beim Zusatz der Säure nicht zu sehr erwärmte.

Es ist schwierig diesen Niederschlag zu trocknen, ohne daß er seine Farbe verändert, dies gelang mir nur dadurch, daß ich ihn nach dem raschen Auswaschen zwischen oft erneutem Fließpapier so lange presste, als dieses noch feucht ward, und ihn dann auf warmem Sand unter die Luftpumpe brachte

Die Bestimmung der relativen Menge der Bestandtheile gab mir folgende Zahlenverhältnisse:

- I. 0,259 Gr. gaben 0,071 Palladium.
 II. 0,498 „ „ 0,136 „
 I. 0,402 „ „ 0,479 Jodsilber.
 I. 0,338 „ „ 0,047 Wasser.
 II. 0,623 „ „ 0,091 „
 I. 0,623 „ „ 36,1 C. C. Stickgas von 0° bei 28'' B.
 $\text{Pd J}_2 + \text{N}_2 \text{ H}_6$.

				gefunden.	
				I.	II.
1 At. Palladium	665,84	—	27,081	— 27,41	— 27,30
2 „ Jod . .	1578,29	—	64,194	— 64,18	— 64,18
2 „ Stickstoff	177,04	—	7,200	— 7,08	— 7,31
6 „ Wasserstoff	37,44	—	1,525	— 1,54	— 1,61
2458,61				— 100,21	— 100,40.

Im trocknen Zustande verändert sich diese Verbindung nicht, feucht aber verwandelt die Masse sich, oft sehr rasch, besonders bei größern Quantitäten, in eine rothe Krystallmasse; die Bildung dieser schönen Krystalle fing oft schon beim Auswaschen auf dem Filter an, nach einigen Tagen war sie an der Luft beendigt; versuchte ich das gelbe Pulver nach dem Auswaschen unmittelbar unter die Luftpumpe zu bringen, oder in der Wärme zu trocknen, so war gewöhnlich schon nach einigen Stunden alles gelbe Pulver verschwunden. Ich überzeugte mich, daß hierbei weder Sauerstoff absorhirt, noch irgend ein Gas abgeschieden wird, ausserdem zeigte die Analyse dieser rothen Krystalle, daß sie genau die Zusammensetzung wie das gelbe Pulver haben.

- I. 0,265 Gr. gaben 0,072 Palladium.
 II. 0,619 „ „ 0,166 „
 I. 0,367 „ „ 0,055 Wasser.
 II. 0,291 „ „ 0,044 „
 I. 0,478 Substanz gaben 28 C. C. Stickgas bei 0° und 28'' B.

Fehling, über einige Verbindungen

II. 0,441 Substanz gaben 24,5 C. C. Stickgas bei 0° und 28" B.

I. 0,314 „ „ 0,373 Jodsilber.

II. 0,247 „ „ 0,293 „

Der Zusammensetzung nach entspricht dieses Salz dem Magnus'schen Platinsalz = $\text{PtCl}_2 + \text{N}_2 \text{ H}_4$. Auch im Aeußern hat es, abgesehen von der Farbe, viel Aehnlichkeit damit. Sein chemisches Verhalten ist aber sehr verschieden davon, schon beim fortgesetzten Kochen mit Wasser geht eine Zersetzung vor sich, es bildet sich eine Spur Ammoniak, welche entweicht, der Rückstand scheint krystallinisches Jodpalladiumammoniak zu seyn, die Auflösung setzt beim Verdampfen eine röthliche Verbindung ab, die auch dieselben Bestandtheile enthält, wie der Rückstand. Salpetersäure damit gekocht, scheidet Jod ab, und es bildet sich salpetersaures Palladiumoxydul.

Mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erhitzt, löst es sich mit Leichtigkeit darin, beim Stehenlassen an der Luft scheiden sich rothgelbe kreuzförmige Krystalle ab, deren Zusammensetzung durch $\text{Pd J}_2 + \text{N}_2 \text{ H}_4$ ausgedrückt wird.

Läfst man die Flüssigkeit in einer Atmosphäre von Ammoniak verdampfen, oder verdampft man sie unter fortwährendem Zusatz von Ammoniak, so erhält man weiße Krystalle. Dieselben erhielt man auch durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf PdJ_2 , $\text{N}_2 \text{ H}_4$. Diese Krystalle enthalten noch einmal so viel Ammoniak, als die vorige Verbindung; sie enthalten kein Wasser.

	berechnet in 100 Th.	gefunden.	
		I.	II.
1 At. Palladium .	665,84 — 24,909	24,874	24,863
2 „ Jod . . .	1578,29 — 59,043	58,635	58,635
4 „ Stickstoff	354,08 — 13,246	12,445	12,679
12 „ Wasserstoff	74,88 — 2,802	2,652	2,810
	<hr/> 2673,09 100,000	<hr/> 98,606	<hr/> 98,789.

I. 0,398 der Krystalle gaben 0,099 Palladium.

II. 0,223 „ „ „ 0,055 „

I. 0,226 „ „ „ 0,246 Jodsilber.

I. 0,377 „ „ „ 37 C. C. Stickgas von 0° bei 28'' B. und 0,090 Wasser.

II. 0,340 gaben 34 C. C. Stickgas bei 0° und 28'' B und 0,086 Wasser.

Der Verlust an Stickstoff und Wasserstoff rührt davon her, daß diese Substanz so sehr leicht Ammoniak verliert, es ist daher kaum möglich, sie mit Kupferoxyd zu mengen, und in das Verbrennungsrohr zu bringen, ohne daß sie gelblich wird. Selbst in verschlossenen Gläsern haben die Krystalle seit einem Jahre ihre Farbe fast gänzlich verändert, und sind gelbroth geworden.

Von trockenem Ammoniakgas absorbirte das Jodpalladium 2 Atome, wobei es erst gelb, dann weiß wurde.

1,842 Jodpalladium nahmen an Gewicht um 0,358 zu, 2 Atome Ammoniak entsprechen 0,352.

Cyanpalladium und Ammoniak.

Palladiumcyanür löst sich unter Erwärmung in Ammoniak, es bleibt ein geringer flockiger Rückstand; schon während des Filtrirens bilden sich auf dem Filter viele Krystalle wenn nicht viel Ammoniak überschüssig ist.

Diese Krystallnadeln sind Palladiumcyanürammoniak.

	berechnet.	in 100 Th.	gefunden.	
			I.	II.
1 At. Palladium . . .	665,84	— 55,017	— 54,78	— 54,96
2 „ Cyan . . .	329,91	} 41,900	— 42,00	
2 „ Stickstoff . . .	177,04			
9 6 „ Wasserstoff . . .	37,41	— 3,093	— 3,22	
	1210,23	100,000	100,00.	

I. 0,418 Gr. hinterließen beim Glühen 0,229 Palladium.

II. 0,309 „ „ „ „ 0,169 „

I. 0,383 „ gaben 0,111 Wasser.

Bei einer qualitativen Stickstoffbestimmung bestand das erhaltene Gas aus 815 Volumen Kohlensäure auf 821 Vol. Stickstoff, das Verhältniß der Atome des Kohlenstoffs zum Stickstoff ist also $= 1 : 2$ oder $2 : 4$.

Beim Erhitzen mit Wasser entweichen Spuren Ammoniak, ein Theil der Verbindung löst sich, und krystallisirt beim Erkalten, im trocknen Zustande bleibt das Gewicht bei 120° noch unverändert. In Ammoniak löst es sich, beim Neutralisiren der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure erhält man die Verbindung unverändert.

0,593 Palladiumcyanärammoniak gaben 0,321 Palladium $= 54,3$ pCt.

Setzt man überschüssige Salzsäure hinzu, so erhält man Palladiumcyanür.

0,244 Gr. des Niederschlags gab 0,161 Palladium $= 65,98$ pCt. Das Cyanpalladium enthält 66,8 pCt. Metall.

In einer Atmosphäre von feuchtem Ammoniakgas veränderte sich das Gewicht der Ammoniakverbindung nicht.

Von trockenem Ammoniakgas nahm 1,388 Cyanpalladium in 2 Tagen nur 0,198 Gr. auf, um $\text{PdCy}_2 + \text{N}_2 \text{ H}_6$ zu bilden, hätte es 0,298 Gr. absorbiren sollen.

Zusammensetzung des Apfelsinenöls.

9 Das Oel in den Schalen der Apfelsinen hat, nach Analysen von Hrn. Völckel, dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Citronenöl, es enthält keinen Sauerstoff.