Untersuchungen über Palladium.

Nach Versuchen von C. FELLNER, J. KRÄUTER, F. FALCO, A. KRELL,
Fr. SCHULZ † und M. WOERNLE.

Mitgeteilt von A. GUTBIER und C. FELLNER.

Mit 20 Figuren im Text.

In mehreren Abhandlungen¹ hat der eine von uns, gemeinschaftlich mit A. KRELL, R. L. JANSSEN, M. WOERNLE, P. HAAS, H. GEBHARDT und F. FALCO, Experimentaluntersuchungen über Tetra- und Hexahalogenosalze des Palladiums und über Palladodiamminderivate beschrieben, Arbeiten, die wir in den letzten Jahren — besonders mit Unterstützung durch Herrn J. KRÄUTER — noch weiter fortgesetzt und zum Abschluß gebracht haben, so daß nun auch auf dem Gebiete der Palladiumverbindungen die noch vorhandenen Lücken, soweit es in unserem eigenen Interesse lag, ausgefüllt sind.

Damit wir uns bei der Beschreibung unserer neuen Versuche möglichst kurz fassen können, geben wir im folgenden zunächst eine gedrängte Zusammenstellung der bisher von A. GUTBIER und seinen Mitarbeitern gewonnenen Ergebnisse.²

Die primären aliphatischen Amine³, die aliphatischen Diamine⁴ und Benzylamin⁵ verhalten sich den Lösungen von

¹ *Ber.* **38** (1905), 2105, 2107, 2385 und 3869; **39** (1906), 616, 1292, 2716 und 4134; *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 23; Sitzungsber. der physikalisch-med. Sozietät zu Erlangen **38** (1906), 140; *Journ. prakt. Chem.* [2] **79** (1909), 235 und 457; *Zeitschr. anal. Chem.* **48** (1909), 555; **49** (1910), 288 und 492.

² Rücksicht wird hier nur auf diejenigen Untersuchungen genommen, welche sich auf Derivate von organischen Ammoniumbasen beziehen, da sich die vorliegende Abhandlung nur mit solchen Verbindungen beschäftigt, und da andererseits die hierher gehörigen, rein anorganischen Verbindungen seinerzeit schon durch die Mitteilung *Ber.* **38** (1905), 2385 vollständig beschrieben worden sind.

³ *Ber.* **39** (1906), 1292.

⁴ *Ber.* **39** (1906), 2716.

⁵ *Ber.* **39** (1906), 616.

Wasserstoffpalladochlorid bzw. -bromid gegenüber wie Ammoniak, denn sie liefern in glatt verlaufender Reaktion sogleich Niederschläge, die aus rosenroten, fein verfilzten Nadelchen bestehen und sich auf Grund aller ihrer Eigenschaften als Abkömmlinge des sogenannten VAUQUELINSchen¹ Salzes, $\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Hal}_2$, PdHal_2 , erweisen. Aus ihnen lassen sich Derivate der Palladodiamminhalogenide $\text{Pd}[\text{NH}_3]_2\text{Hal}_2$, leicht bereiten, und zwar a) durch Erhitzen auf ungefähr 200°, b) beim Einengen der wässerigen Lösungen und c) dadurch, daß man die Präparate unter schwachem Erwärmen in einem nicht zu großen Überschuß der Base auflöst und die so entstehende klare Flüssigkeit mit der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure versetzt. Die Abkömmlinge der Palladodiamminderivate entstehen auch auf einem viel einfacheren Wege, wenn man zur Lösung des Amins nur soviel von dem gelösten Wasserstoffpalladochlorid hinzutropfen läßt, daß gerade kein Niederschlag entsteht, und die klare Flüssigkeit dann in gleicher Weise mit Halogenwasserstoff behandelt. Schüttelt man diese Produkte mit feuchtem Silberoxyd, so entstehen gelbe Flüssigkeiten, in denen die freien entsprechenden Palladiumbasen enthalten sind. Die Lösungen reagieren stark alkalisch, entwickeln beim Erwärmen mit Ammoniumsalzen Ammoniak und scheiden auf Zusatz von Halogenwasserstoffsäure die betreffenden Palladodiamminderivate ab, so daß man mit ihrer Hilfe die Jodide bereiten und alle diese Verbindungen sehr rein erhalten kann. Alle Abkömmlinge zeigen die interessante Eigenschaft, sich in konzentriertem wässerigen Ammoniak farblos aufzulösen und sich dabei in das Palladodiamminhalogenid selbst zu verwandeln, dessen Isolierung durch die entsprechende Halogenwasserstoffsäure mit größter Leichtigkeit gelingt.

Die sekundären Amine der Fettreihe reagieren in etwas anderer Weise. Die direkt entstehenden Niederschläge sind nicht rosenrot, sondern gelb, d. h. in diesen Fällen bleibt die Bildung einer dem VAUQUELINSchen Salze analog zusammengesetzten Verbindung aus, und die Reaktion führt ohne Zwischenstufen sogleich zu dem Palladodiamminderivat.

Durch Vereinigung von Wasserstoffpallado- und aliphatischem Ammoniumhalogenid in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäure entstehen die Tetrahalogenopalladoate², $[\text{R} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdHal}_4$, die, was besonders zu betonen ist, sich — mit Ausnahme der Tetra-

¹ *Ann. Chim.* 88 (1813), 167.

² *Ber.* 39 (1906), 1292.

halogenosalze aliphatischer Diammoniumverbindungen¹ — Wasser gegenüber als vollkommen unempfindlich erweisen. Sie lassen sich, in halogenwasserstoffsaurer Lösung vorsichtig der Einwirkung des freien Halogens ausgesetzt, verhältnismäßig leicht in die beständigen Hexahalogenopalladeate², $[\text{R} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdHal}_6$, überführen.

Bei den Abkömmlingen der aromatischen Amine konnte die Entstehung von dem VAUQUELINSchen Salze analogen Verbindungen in keinem einzigen Falle beobachtet werden.³ Hier bilden sich vielmehr unter den Bedingungen, die zur Abscheidung derartiger Produkte führen sollten, immer nur Palladodiammin-derivate, die nach den folgenden Verfahren rein erhalten wurden:

1. Dadurch, daß man auf die im Überschusse angewandte wässrige Lösung des aromatischen Ammoniumhalogenids geringe Mengen des gelösten Wasserstoffpalladohalogenids in der Wärme einwirken läßt⁴;

2. durch Einwirkung der freien oder in Alkohol gelösten Base auf neutrale, wässrige Lösungen von Alkalitetrahalogenopalladoaten⁵;

3. dadurch, daß man auf eine überschüssige Menge des in Alkohol gelösten Amins wenig Wasserstoffpalladohalogenidlösung einwirken läßt⁶, und

4. mittels der sogen. ANDERSONSchen Reaktion⁷, d. h. durch

¹ Ber. **39** (1906), 2716.

² Ber. **39** (1906), 2716 und 4134.

³ Die Angabe von A. ROSENHEIM und TH. A. MAASS, *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 331, nach der bei der Einwirkung von Pyridin auf Palladochlorid zunächst ein himbeerroter Niederschlag gebildet werden soll, hat sich schon früher — Ber. **39** (1906), 616 — als Irrtum herausgestellt.

⁴ Ber. **38** (1905), 2107; *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 23.

⁵ Ber. **38** (1905), 3870.

⁶ Ber. **38** (1905), 3870.

⁷ Vgl. hierzu die grundlegende Untersuchung, die ALFRED WERNER mit FR. FASSBENDER, *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 123, über die ANDERSONSche Reaktion ausgeführt hat. — Ich schrieb seinerzeit in der gemeinsam mit M. WOERNLE publizierten Abhandlung: „Über Halogenosalze des Palladiums“, Ber. **39** (1906), 4134, in einer Fußnote: „Diese Reaktion ist zuerst von ANDERSON bei Platinverbindungen vom Typus $[\text{C}_n\text{H}_{2n-5} \cdot \text{NH}]_2\text{PtCl}_6$ beobachtet und später von ALFONSO COSSA — *Atti R. Accad. dei Lincei* **2** (1893), 232 und [5] 5a (1897), 245 — als ANDERSONSche Reaktion bezeichnet worden.“ Herr Dr. CONRAD LAAR in Bonn hatte daraufhin die Freundlichkeit, mir mitzuteilen, daß er sich von seiner früheren Tätigkeit am Jahresbericht der Chemie her erinnere, diese allgemeine Bezeichnungsweise schon früher gelesen zu haben, und daß sie sich in der Tat bereits in dem Referat über OECHSNER DE CONINCKS Arbeit in dem Jahresberichte 1883, 669 finde. Ich habe leider bisher nicht ausfindig machen können, wer die Bezeichnung „ANDERSONSche Reaktion“ in die Literatur eingeführt hat.

A. GUTBIER.

Erhitzen der wässerigen Lösungen der Tetrahalogenosalze.¹ Bezüglich dieser Reaktion wurde festgestellt, daß sie immer beobachtet wird, wenn die Komponente ein aromatisches Ammoniumhalogenid, oder, wie oben schon kurz erwähnt, ein aliphatisches Diammoniumhalogenid ist, während sie nicht eintritt, wenn die Bildung des Halogenopalladoats durch ein aliphatisches Ammoniumhalogenid bewirkt worden ist.

Auch die aromatischen Palladodiamminderivate zeigen die Eigentümlichkeit, durch konzentriertes, wässriges Ammoniak in das Palladodiamminhalogenid selbst verwandelt zu werden.²

Die Tetrahalogenopalladoate aromatischer Ammoniumverbindungen wurden im allgemeinen nur dadurch erhalten, daß man auf die im Überschusse angewandte Lösung des Palladohalogenids eine geringe Menge des betreffenden Ammoniumhalogenids einwirken ließ.³ Die Tetrahalogenosalze der Pyridin- und Chinolinreihe ließen sich, wie in Übereinstimmung mit den Angaben von R. MÖHLAU⁴ gefunden wurde, durch vorsichtige Behandlung mit freiem Halogen in die entsprechenden Hexahalogenopalladoate⁵ überführen.

Abweichend von diesem allgemeinen Verhalten der aromatischen Amine wurde noch folgendes konstatiert.

Bei den alkylierten Anilinen⁶ sowie bei Benzyl- und Dibenzylamin⁷ ist die Neigung zur Bildung von Halogenosalzen derartig ausgeprägt, daß diese nicht allein immer entstehen, wenn man die Komponenten in irgendwelcher Reihenfolge miteinander reagieren läßt, sondern daß sie auch bei der Einwirkung der freien oder in Alkohol gelösten Base auf die Lösung des Wasserstoffpalladohalogenids gebildet werden. Aus m- und p-Phenylendiammoniumchlorid⁸ und p-Phenylendiammoniumbromid entstehen unter allen Bedingungen die Halogenosalze, während o-Phenylendiammoniumchlorid und -bromid unter allen Umständen Palladodiamminderivate liefern. Diese letzteren erwiesen sich als so beständig, daß sie sich, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, aus der entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffsäure umkristallisieren ließen.

¹ Ber. **38** (1905), 3859; **39** (1906), 4134.

² Ber. **39** (1906), 4134.

³ Ber. **38** (1905), 2105.

⁴ Ber. **39** (1906), 861.

⁵ Ber. **39** (1906), 4134.

⁶ Ber. **38** (1905), 3870.

⁷ Ber. **39** (1906), 616.

⁸ Z. anorg. Chem. **46** (1905), 23.

Die im experimentellen Teile niedergelegten Beobachtungen, die eine Bestätigung und in mancher Beziehung auch noch eine Erweiterung aller dieser früheren Befunde bedeuten, lassen sich kurz zusammenfassen wie folgt:

1. Was die Derivate des VAUQUELINSchen Salzes anbetrifft, so wurde erneut konstatiert, daß nur die primären aliphatischen Amine neben den aliphatischen Diamen zur Bildung derartiger Stoffe befähigt sind. Wir haben uns darauf beschränkt, die früher¹ mitgeteilte Reihe durch Darstellung und Analyse je des Chlorids und Bromids der vom i-Propylamin, n-Butylamin und i-Amylamin sich ableitenden Einlagerungsverbindungen zu ergänzen. Es wurden wiederum, wie früher, rosenrote, verfilzte Nadelchen gewonnen, die man mit kaltem Wasser waschen konnte. Bei der kristallographischen Untersuchung² ergab sich weiter nichts, als daß die feinen Kriställchen Doppelbrechung und manchmal auch schiefe Auslöschung zu einigen scharfen Kantenbegrenzungen aufweisen.

2. Von Palladodiamminderivaten wurden Chloride, Bromide, Jodide und auch, und zwar von Pyridin und α -Picolin, Nitrate hergestellt, wobei sich alle obenerwähnten Darstellungsmethoden als brauchbar erwiesen. Um im experimentellen Teile unliebsame Wiederholungen zu vermeiden, bezeichnen wir die einzelnen Verfahren folgendermaßen:

a) Das Präparat wurde so gewonnen, daß man das zunächst bereitete Derivat des VAUQUELINSchen Salzes unter schwachem

¹ Ber. 39 (1906), 1292 und 2716. — Hier soll ganz kurz noch folgendes erwähnt werden: Bei der Einwirkung einer Lösung von Naphthylendiamin (1,2) auf Wasserstoffpalladochloridlösung beobachtete Hr. J. KRÄUTER die Bildung eines aus rosenroten, verfilzten Nadelchen bestehenden Niederschlags. Da die Analysen verschiedener Präparate zu schwankende Ergebnisse lieferten, obwohl sie nahe an die der Formel $\text{Pd}[\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot (\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$, PdCl_2 entsprechenden Werte herankamen, haben wir das Produkt nicht mit aufgenommen. Die typische Färbung und Gestalt des Niederschlags wies jedoch darauf hin, daß man es hier tatsächlich mit einem Derivat des VAUQUELINSchen Salzes, also des ersten aus der aromatischen Reihe, zu tun hatte.

² Die kristallographischen Untersuchungen wurden von C. FELLNER im mineralogisch-geologischen Institute der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Wir sind dem Vorstande dieses Instituts, Hrn. Professor Dr. A. SAUER, für die überaus liebenswürdige Unterstützung, die er uns, wie immer, so auch bei der vorliegenden Untersuchung hat angedeihen lassen, zu aufrichtigstem Danke verpflichtet. Nicht minder herzlich danken wir auch Hrn. Dr. E. SAUER, der die große Freundlichkeit hatte, die in der vorliegenden Abhandlung gebrachten Figuren für uns zu zeichnen.

Erwärmen in einem nicht zu großen Überschusse des betreffenden Amins auflöste und das Halogenid durch die entsprechende konzentrierte Halogenwasserstoffsäure ausfällte;

b) man ließ auf die im Überschusse angewandte wässrige Lösung des Ammoniumhalogenids in der Wärme eine geringe Menge von Wasserstoffpalladohalogenidlösung einwirken;

c) ANDERSONSche Reaktion, d. h. man kochte die Tetrahalogenosalze mit Wasser;

d) die freie oder in Alkohol gelöste Base wurde mit der Lösung des Wasserstoffpalladohalogenids versetzt, so daß gerade kein Niederschlag sich bildete, und das Palladodiamminderivat aus der Flüssigkeit mit der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure ausgeschieden;

e) die durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd aus dem betreffenden Chlorid bereitete Lösung der freien Palladiumbase¹ wurde mit konzentrierter Halogenwasserstoffsäure bzw. zur Herstellung der Nitrats mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Nach diesem Verfahren wurden die Jodide ausschließlich gewonnen.

Die Chloride, Bromide und Jodide, die wir nach diesen verschiedenen Verfahren dargestellt haben, sind alle durch intensive Farbe ausgezeichnet: die Chloride sind hellgelb, die Bromide dunkelgelb und die Jodide bräunlichgelb. Die Kristalle, die man bei diesen Fällungen erhält, sind meist so klein, daß ihre spezielle Untersuchung nicht viel Positives ergeben konnte; wir bringen die Resultate dieser Beobachtungen im experimentellen Teile. Viele von ihnen konnten aus Alkohol, in dem sie meist sehr schwer löslich sind, umkristallisiert werden. Alle zeigen wieder die merkwürdige Eigenschaft, sich in konzentriertem, wässrigem Ammoniak zu farblosen Flüssigkeiten aufzulösen und sich dabei in das Palladodiamminhalogenid zu verwandeln.²

3. Die Tetrahalogenosalze wurden im allgemeinen nach der oben erwähnten Methode in Gestalt gut kristallisierender Substanzen gewonnen, von denen einige, wie sich aus dem experimentellen Teile

¹ Diese Lösungen stellen gelbe Flüssigkeiten dar. Eine Isolierung der Palladiumbasen selbst gelang nicht.

² Diese charakteristische Reaktion, die sich nach den Gleichungen: $\text{Pd}[\text{R} \cdot \text{NH}_2]_2\text{Hal}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Hal}_2 + 2\text{R} \cdot \text{NH}_2$ und: $\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Hal}_2 = \text{Pd}[\text{NH}_3]_2\text{Hal}_2 + 2\text{NH}_3$ vollzieht, ist in den früheren Mitteilungen so oft analytisch bewiesen worden, daß wir jetzt auf eine Wiedergabe neuerer Bestimmungen verzichten können.

ergibt, der kristallographischen Untersuchung zugänglich waren. Hervorzuheben ist das Verhalten von i-Amylammoniumtetrachloropalladoat, das nicht allein aus dem entsprechenden Ammoniumchlorid, sondern auch bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von i-Amylamin auf Wasserstoffpalladochlorid gewonnen werden konnte. Die Beständigkeit dieser Tetrahalogenopalladoate ist im allgemeinen so gut, daß die Präparate lufttrocken analysiert werden konnten. Besonders auffallend war nur das Verhalten von o-Nitr-aniliniumtetrachloropalladoat insofern, als sich die kleinen Kriställchen, selbst im Exsikkator, unter Bildung der gelben Einlagerungsverbindung zersetzten. Die Salze sind durch Glanz und schöne Farbe ausgezeichnet und lassen sich — gegebenenfalls unter Benutzung der Mutterlauge — aus der entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffsäure, manche auch aus Alkohol umkristallisieren.

4. Von Hexahalogenosalzen wurden die der aliphatischen Ammoniumverbindungen und die der Pyridinium- und Chinolinium-derivate nach zwei Methoden gewonnen, die wir im experimentellen Teile folgendermaßen auseinanderhalten wollen. Wir bezeichnen mit

A. ein Verfahren, das darin besteht, daß man die Wasserstoffpalladohalogenidlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit dem betreffenden Halogen sättigt, also in Wasserstoffpalladehalogenid überführt und auf diese Flüssigkeit die halogenwasserstoffsäure Lösung des Ammoniumhalogenids einwirken läßt¹, und mit

B. eine Methode, nach der die halogenwasserstoffsäure Lösung des Tetrahalogenosalzes vorsichtig² der Einwirkung des Halogens ausgesetzt wird.

Unter beiden Bedingungen scheiden sich die Hexahalogenosalze in Gestalt tief farbiger, meist nur wenig gut ausgebildeter, kleiner Kriställchen ab. Sie sind meist beständig, in kaltem Wasser schwer und nur unter Zersetzung löslich und werden von heißem Wasser fast spontan unter Entbindung des addierten Halogens zerlegt. Durch wässeriges Ammoniak werden sie unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff reduziert.

¹ Wir haben dieses Verfahren besonders dann benutzt, wenn die entsprechenden Tetrahalogenosalze nicht im analysenreinen Zustande zu erhalten waren.

² Vgl. die *Ber.* 38 (1905), 2385 gegebenen Vorschriften.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines, von W. C. Heraeus-Hanau geliefertes Palladium. Ein zweites Präparat, das von C. FELLNER mit benutzt wurde, hatte dieser aus zinnhaltigen Palladiumrückständen nach einem neuen, von ihm ausgearbeiteten Verfahren gewonnen, über das er später berichten wird. — Das Wasserstoffpalladochlorid, H_2PdCl_4 , wurde in früher beschriebener Weise bereitet, das entsprechende Bromid, H_2PdBr_4 , dagegen nach den neueren Erfahrungen¹ so gewonnen, daß man das Chlorid mehrmals mit starker Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade abrauchte und den schließlich verbleibenden Rückstand in Bromwasserstoffsäure aufnahm. Dieses Verfahren hat sich auch hier trefflich bewährt. — Die organischen Basen und die Ammoniumhalogenide waren von C. A. F. KAHLBAUM-Berlin bezogen. — Analysiert wurden die lufttrockenen Präparate nach dem früher schon mitgeteilten Verfahren.

I. Tetrachloropalladoate.

1. Tetramethylammoniumtetrachloropalladoat, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{PdCl}_4$.

Die gelösten Bestandteile vereinigen sich in höherer Konzentration und auf Zusatz eines Tropfens Alkohol sogleich unter Abscheidung eines kristallinischen Niederschlags, der nach der Reinigung in Form von dunkelbraunroten Kristallen vorliegt.

0.2715g Substanz gaben: 0.0714 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:

Pd 26.89%

Gefunden:

26.30%

Das Präparat zeigt Pleochroismus von Gelbbraun zu Rosenrot, ist aber ohne deutliche Außenbegrenzung. Das kompakte Gebilde ist zweiachsig. Nach einigen Spaltrissen beträgt die Auslöschungsschiefe 15° . Ob die Kristalle dem monoklinen oder dem triklinen System angehören, konnte nicht entschieden werden.

2. i-Propylammoniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Erweist sich als verhältnismäßig schwerlöslich und wird daher sogleich als dunkler kristallinischer Niederschlag gefällt, wenn man die gelösten Bestandteile miteinander vermischt. Aus verdünnter Salzsäure kristallisieren braunrote, lebhaft glitzernde Blättchen aus,

¹ Vgl. besonders *Ber.* **42** (1909), 3905 und 4243; **43** (1910), 3228; *Journ. prakt. Chem.* [2] **88** (1913), 409.

die aber zu wenig gut ausgebildet sind, als daß sie kristallographisch mit Erfolg hätten untersucht werden können.

0.1990 g Substanz gaben: 0.0572 g Pd.	
Berechnet für $C_8H_{20}N_2PdCl_4$:	Gefunden:
Pd 28.94%	28.74%

3. n-Butylammoniumtetrachloropalladoat, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2PdCl_4$.

Auch diese Verbindung wird sogleich kristallinisch abgeschieden und stellt im gereinigten Zustande prächtig glitzernde, dunkel-rotbraune Blättchen dar, die dieselben Eigenschaften besitzen wie das vorige Chlorosalz.

0.1060 g Substanz gaben: 0.0281 g Pd.	
Berechnet für $C_8H_{24}N_2PdCl_4$:	Gefunden:
Pd 26.89%	26.61%

4. Di-i-Butylammoniumtetrachloropalladoat, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2]_2PdCl_4$.

Kristallisiert aus dem Reaktionsgemische nach einigen Tagen in rosaroten Kristallen, meist dünnen Blättchen, manchmal auch Individuen von größerem Durchmesser aus.

0.1651 g Substanz gaben: 0.0346 g Pd.	
Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2PdCl_4$:	Gefunden:
Pd 20.97%	20.96%

Fig. 1.

Fig. 2.

Die Kristalle (Fig. 1 und 2) zeigen im polarisierten Lichte Pleochroismus von Rosa zu Gelb und scheinen parallel auszulöschen. Winkelmessungen an dem durch Fig. 2 veranschaulichten Kristalle ergaben folgende Werte:

$\alpha = 138.9^\circ$	$\delta = 133.4^\circ$	$\epsilon = 133.4^\circ$
$\beta = 132.7^\circ$	$\eta = 138.3^\circ$	
$\gamma = 135.7^\circ$	$\theta = 133.3^\circ$	

Der Kristall war optisch zweiachsig und vermutlich triklin. Der andere untersuchte Kristall (Fig. 1) zeigte deutlich triklinen Habitus und bestand vorwiegend aus: $c = \{001\}$, $o = \{101\}$ und $k = \{011\}$, sowie aus untergeordneten Pyramidenflächen $\{112\}$,

{113}, {114}, dazu noch {102}, und endlich noch aus vielen kleinen und kleinsten Flächen, die dem Kristall einen gewölbten Bau verleihen.

5. Allylammoniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Wird sogleich als bräunlichroter, kristallinischer Niederschlag erhalten und stellt im gereinigten Zustande sehr unregelmäßig begrenzte, schwach doppelbrechende Kristalle dar, die parallel zu einigen senkrecht aufeinander stehenden Spaltrissen auslöschten.

0.0970 g Substanz gaben: 0.0278 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:

Pd 29.26 %

Gefunden:

28.66 %

6. i-Amylammoniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Die Anlagerungsverbindung entsteht sowohl bei der Einwirkung von i-Amylammoniumchlorid, als auch von alkoholischen Lösungen von i-Amylamin, also der freien Base selbst, auf Wasserstoffpalladochlorid in salzsaurer Lösung. Das Reaktionsprodukt scheidet sich sogleich als rotbrauner, kristallinischer Niederschlag aus und kristallisiert rein in glänzenden, fuchsroten Blättchen.

0.1179 g Substanz gaben: 0.0302 g Pd.

0.1122 g „ „ 0.0285 g Pd.

0.1432 g „ „ 0.0367 g Pd.

0.2010 g „ „ 0.0514 g Pd.

0.2073 g „ „ 0.0516 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:

Gefunden:

Pd 25.12 % 25.61; 25.40; 25.63; 25.57; 24.90 %.

Die optisch einachsigen Kristalle weisen starke Doppelbrechung auf und gehören entweder dem hexagonalen oder dem tetragonalen System an. Eine deutliche Umgrenzung ist an den Kristallen nicht wahrzunehmen.

7. Di-i-Amylammoniumtetrachloropalladoat, $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{PdCl}_4$.

Aus dem Gemisch der Bestandteile, von denen das Ammoniumchlorid in alkoholischer Lösung benutzt werden muß, kristallisiert erst nach einigen Tagen ein braunroter Niederschlag aus.

0.2314 g Substanz gaben: 0.0430 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:

Pd 18.89 %

Gefunden:

18.58 %

Man erkennt unter dem Mikroskop äußerst dünne Lamellen (Fig. 3) von sehr einfachem Bau: $c = \{001\}$; $p = \{110\}$; $d = \{100\}$. Die Winkelmessungen ergaben:

$$\alpha = \gamma = 126^\circ; \quad \beta = 108^\circ.$$

Die Kristalle sind optisch zweiachsig und zwar positiv.

8. Tri-i-Amylammoniumtetrachloropalladoat, $[(C_5H_{11})_3 \cdot NH]_2PdCl_4$.

Scheidet sich erst im Verlaufe einiger Tage, und zwar in rot-braunen Kristallen aus.

0.0875 g Substanz gaben: 0.0131 g Pd.

Berechnet für $C_{30}H_{68}N_2PdCl_4$:
Pd 15.13 %

Gefunden:
14.97 %

Die Präparate stellen meist sehr unregelmäßig ausgebildete, dünne Blättchen dar. An einem durch Fig. 4 veranschaulichten Kristall konnten, wenn auch nur unter sehr großen Schwierigkeiten, folgende Winkel gemessen werden:

$$\alpha = 130^\circ; \\ \beta = 122^\circ;$$

$$\gamma = 120^\circ; \\ \delta = 110^\circ.$$

Fig. 3.

Fig. 4.

9. Guanidiniumtetrachloropalladoat, $[C \cdot NH \cdot (NH_2)_2 \cdot H]_2PdCl_4$.

Diese Anlagerungsverbindung wurde in analysenreinem Zustande nur ein einziges Mal erhalten. Als sehr hochkonzentrierte Lösungen der Bestandteile, bei Siedehitze miteinander vermischt, langsam erkalteten, schieden sich große, dunkelrotbraune, kristallographisch undefinierbare Tafeln aus.

0.0608 g Substanz gaben: 0.0173 g Pd.

Berechnet für $C_2H_{12}N_6PdCl_4$:
Pd 28.94 %

Gefunden:
28.45 %

10. Benzylaniliniumtetrachloropalladoat, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot C_6H_5]_2PdCl_4$.

Das unter den normalen Konzentrationsbedingungen bereitete Reaktionsgemisch zeigte zunächst keine Neigung, ein kristallinisches Produkt abzuscheiden. Als man es in ein Porzellanschälchen goß, erstarrte es aber plötzlich zu einem Kristallbrei, den man unter der Mutterlauge erwärmte und durch Zusatz von wenig Alkohol wieder löste. Beim Erkalten des Filtrats setzten sich schöne gelbbraune Kristalle ab.

0.2011 g Substanz gaben: 0.0344 g Pd.

Berechnet für $C_{20}H_{23}N_2PdCl_4$:
Pd 17.30 %

Gefunden:
17.11 %

Die Kristalle werden durch das Ortho- und Klinopinakoid sowie durch das Klinodoma begrenzt. Letzteres stellt jedoch keine einheitliche Fläche dar, sondern durchläuft viele Stufen zwischen (010) und (001). Die optisch zweiachsigen, wahrscheinlich monoklin domatischen Kristalle zeigen Pleochroismus von Orange zu Grün und eine Auslöschungsschiefe auf (010) zur Kante von 46° .

11. o-Chloraniliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Wird in Gegenwart von Alkohol in Form dunkelorangeter Kristalle gewonnen.

Fig. 5.

0.0820 g Substanz gaben: 0.0170 g Pd.		
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PdCl}_4$:		
Pd	21.10 %	Gefunden: 20.73 %

Man beobachtet an den optisch zweiachsigen, unsymmetrisch gebauten, flachen Tafeln (Fig. 5) eine Auslöschung von 66° nach Kante *b*.

12. m-Chloraniliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Man erhält beim Vermischen der beiden Lösungen sogleich einen Kristallbrei, der aus Alkohol umkristallisiert wird und die reine Verbindung in hellbraunen, glänzenden Blättchen liefert. Sie sind kristallographisch undefinierbar und weisen schwache Doppelbrechung auf.

0.1108 g Substanz gaben: 0.0234 g Pd.		
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PdCl}_4$:		
Pd	21.10 %	Gefunden: 21.12 %

13. p-Chloraniliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Das Chlorosalz kristallisiert augenblicklich aus und stellt, mit Alkohol gereinigt, dunkel orangefarbene, glänzende Blättchen dar. Auch sie sind kristallographisch undefinierbar. Man konnte nur schwache Doppelbrechung und zu einer selten auftretenden scharfen Kante parallele Auslöschung feststellen.

0.1795 g Substanz gaben: 0.0373 g Pd.		
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PdCl}_4$:		
Pd	21.10 %	Gefunden: 20.78 %

14. o-Bromaniliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Stellt, wenn seine Bildung sich in Gegenwart von Alkohol vollzieht, gelbbraune Kristalle dar.

0.1881 g Substanz gaben: 0.0323 g Pd.		
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{PdCl}_4$:		
Pd	17.95 %	Gefunden: 17.17 %

Die Präparate weisen Pleochroismus von Grüngelb (*x*) zu Rötlich (*y*) und starke Doppelbrechung auf. Sie sind optisch zweiachsig und

wahrscheinlich monoklin. Winkelmessungen an dem durch Fig. 6 veranschaulichten Kristall ergaben:

$$\alpha = 129.5^\circ; \quad \beta = 116^\circ; \quad \gamma = 112^\circ.$$

15. m-Bromaniliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Kristallisiert sogleich reichlich aus und liefert, aus Salzsäure und etwas Alkohol gereinigt, orangerote, dünne Nadelchen.

0.2360 g Substanz gaben: 0.0425 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{PdCl}_4$:
Pd 17.95%

Gefunden:
18.01%

Die Kriställchen (Fig. 7) löschen zu den Spaltrissen a im Winkel von 19.5° aus und sind optisch zweiachsig.

16. p-Bromaniliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Wird sogleich als kristallinischer Niederschlag abgeschieden und aus Alkohol in orangebraunen, langen Nadeln zurück erhalten.

0.1442 g Substanz gaben: 0.0251 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{PdCl}_4$:
Pd 17.95%

Gefunden:
17.41%

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Die Kristalle (Fig. 8) zeichnen sich durch pseudo-hexagonale Form aus, bilden prismatische Nadeln und löschen parallel aus. Sie gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an.

17. o-Nitraniliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Das Chlorosalz scheidet sich aus dem Gemisch der gelösten Bestandteile erst nach einigen Tagen ab und bildet braune, spitze Kriställchen. Sie zersetzen sich weitgehend, wenn man sie umzukristallisieren versucht.

0.1294 g Substanz gaben: 0.0255 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{PdCl}_4$:
Pd 20.26%

Gefunden:
19.71%

Die kristallographisch undefinierbaren Präparate bestanden aus lauter winzig kleinen, übereinander geschichteten Schuppen. Sie zersetzen sich, auch im Exsikkator, schon nach etwa 3 Tagen, indem

sich stellenweise die gelbe Einlagerungsverbindung an der Oberfläche der Kristalle bildet.

18. m-Nitraniliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Wird nach und nach in Form glänzender, hellbrauner Blättchen ausgefällt. Sie sind kristallographisch nicht zu definieren, erleiden beim Umkristallisieren weitgehende Zersetzung und verhalten sich beim Aufbewahren wie das vorhergehende Produkt.

0.1074 g Substanz gaben: 0.0220 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 20.26 %	20.49 %

19. p-Nitraniliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Entsteht sogleich in dunkelbraunen, schillernden Blättchen und zeigt dieselben Eigenschaften wie die beiden vorhergehenden Produkte.

0.1611 g Substanz gaben: 0.0326 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 20.26 %	20.49 %

20. Tribenzylammoniumtetrachloropalladoat, $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PdCl}_4$.

Beim Vermischen der gelösten Bestandteile entsteht sofort ein dunkelorangebraunes Pulver, das sich bei der Reinigung in ebenso farbige Kristalle verwandelt.

0.0768 g Substanz gaben: 0.0106 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 12.93 %	13.80 %

Das Präparat besteht aus äußerst dünnen Lamellen, die optisch zweiachsig sind und parallel zu den Kanten auslöschen. Ob die Kristalle dem rhombischen oder dem monoklinen System angehören, konnte nicht genau entschieden werden.

**21. Dimethyl-o-Toluidiniumtetrachloropalladoat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_3)_2]_2\text{PdCl}_4$.**

Das Produkt verhielt sich bei seiner Entstehung genau wie die Benzylaniliniumverbindung. Der braunrote Kristallbrei läßt sich mit Alkohol bequem reinigen und liefert dann gut ausgebildete Kristallisationen.

0.0533 g Substanz gaben: 0.0109 g Pd.	
0.4353 g „ „	0.0861 g Pd.
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 20.49 %	20.45; 19.78 %

Die Kristalle (Fig. 9) gehören zu den bestausgebildeten, die im Laufe dieser Untersuchung erhalten wurden. Sie zeigen Pleochroismus von Gelb (x) zu Grün (y), löschen parallel zu k aus, sind optisch

zweiachsig und weisen drei Symmetrieebenen auf. Sie dürften also wohl rhombisch pyramidal sein. Kombinationen: $d = \{101\}$; $c = \{212\}$; $g = \{122\}$; $h = \{112\}$. Einmal wurden auch Prismenflächen beobachtet.

22. Xylidinium-1,2,4-tetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.¹

Wird sofort als brauner kristallinischer Niederschlag gefällt und kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in hellbraunen, sehr kleinen Nadeln, deren kristallographische Untersuchung ergebnislos verlief.

0.1202 g Substanz gaben: 0.0264 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:

Pd 21.65%

Gefunden:

21.97%

Fig. 9.

23. Xylidinium-1,3,4-tetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Liegt, in gleicher Weise sofort kristallinisch abgeschieden, nach der Reinigung in braunen, sehr feinen, undeutlich ausgebildeten Nadelchen vor, die einen rötlichen Schimmer aufweisen.

0.1991 g Substanz gaben: 0.0440 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:

Pd 21.65%

Gefunden:

22.10%

24. Xylidinium-1,4,5-tetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Verhält sich ebenso und stellt im gereinigten Zustande tiefbraune, verfilzte, glänzende Nadelchen dar.

0.1720 g Substanz gaben: 0.0377 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:

Pd 21.65%

Gefunden:

21.92%

Alle Xylidinderivate sind neu hergestellt worden, weil zu den früheren Versuchen — *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 23 — kein wohldefiniertes Präparat, sondern ein Gemenge der Xylidine zur Verfügung gestanden hatte.

25. Pseudocumidiniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Wird aus dem Reaktionsgemisch nach einiger Zeit in Gestalt eines äußerst feinen, braunen Kristallpulvers gefällt.

0.1157 g Substanz gaben: 0.0241 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 20.49 %	20.83 %

26. Toluyldiammonium-1,2,4-tetrachloropalladoat,

Fällt nur aus höher konzentrierten Lösungen der Bestandteile sogleich als mikrokristallinisches, braunes Pulver aus.

0.2128 g Substanz gaben: 0.0609 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 28.63 %	28.62 %

27. Methyldiphenylammoniumtetrachloropalladoat,

Die Komponenten vereinigen sich zu einem tiefdunklen, kristallinen Niederschlage, der in braunschwarzen Blättchen zurück-erhalten wird. Die Präparate sind kristallographisch undefinierbar.

0.2150 g Substanz gaben: 0.0364 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 17.47 %	16.93 %

28. o-Phenetidiniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Setzt sich nach einiger Zeit in Gestalt bräunlich grauer Blättchen ab, die unregelmäßig ausgebildet und so leicht zersetzlich sind, daß sie das Umkristallisieren nicht vertragen.

0.1021 g Substanz gaben: 0.0205 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 20.33 %	20.08 %

29. p-Phenetidiniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdCl}_4$.

Man erhält sogleich einen dunklen, mikrokristallinen Niederschlag, der bei der Reinigung in dunkelbraunen, länglichen, lebhaft glitzernden, leider nur wenig gut ausgebildeten Kristallen wieder ausgeschieden wird.

0.1046 g Substanz gaben: 0.0216 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 20.33 %	20.65 %

30. β -Picoliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PdCl}_4$.

Kristallisiert aus dem unter normalen Konzentrationsbedingungen bereiteten Reaktionsgemisch erst nach etwa 4 Wochen aus und bildet dunkelbraunrote, glänzende Kristalle.

0.3428 g Substanz gaben: 0.0847 g Pd.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2PdCl_4$:
Pd 24.43 %

Gefunden:
24.71 %

Die schönen tafelförmigen Kristalle (Fig. 10) zeichnen sich durch Pleochroismus von Grün (x) zu Purpurn (y) aus, sind optisch zweiachsig, wahrscheinlich monoklin prismatisch und löschen auf (010) zu Kante a im Winkel von 56.5° aus. Kombinationen: $\{001\}$; $\{010\}$; $\{100\}$; $\{011\}$.

31. Lutidiniumtetrachloropalladoat, $[C_5H_8 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH]_2PdCl_4$.¹

Verhält sich bei seiner Bildung genau wie das vorhergehende Chlorosalz. Man gewinnt dünne, dunkelrotbraune Tafeln mit Pleochroismus von Rot zu Grün. Kombinationen: $\{100\}$; $\{010\}$; $\{001\}$ mit treppenartigem Aufbau. Wahrscheinlich monoklin prismatisch.

0.2824 g Substanz gaben: 0.0651 g Pd.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2PdCl_4$:
Pd 22.96 %

Gefunden:
23.05 %

Fig. 10.

Fig. 11.

32. Kollidiniumtetrachloropalladoat, $[C_5H_8 \cdot (CH_3)_3 \cdot NH]_2PdCl_4$.²

Bildet sich ebenfalls erst nach wochenlangem Stehen des Reaktionsgemisches in Form schöner, dunkelrotbrauner Kristalle.

0.3253 g Substanz gaben: 0.0715 g Pd.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2PdCl_4$:
Pd 21.65 %

Gefunden:
21.98 %

Die Präparate (Fig. 11) sind optisch zweiachsig und weisen tafelige Formen, sowie Auslöschung nach k von 46° auf. Kombinationen: $a = \{100\}$; $b = \{010\}$; $c = \{001\}$. Vollkommen spaltbar

¹ Ausgangsmaterial: Lutidin käuflich.

² Ausgangsmaterial: Kollidin aus Aldehyd.

nach (100). Die wegen der unscharfen Kanten schwierigen Winkelmessungen ergaben:

$$\begin{array}{ll} \alpha = 97.5^\circ; & \gamma = 95.5^\circ; \\ \beta = 82.5^\circ; & \delta = 85.5^\circ \text{ (ungefähr).} \end{array}$$

Die Kristalle sind wahrscheinlich monoklin-prismatisch und weisen Pleochroismus auf *c* von Braun (*x*) zu Gelb (*y*) auf.

33. Piperidiniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{NH}_2]_2\text{PdCl}_4$.

Kristallisiert nach 2 Wochen aus dem Gemisch der Bestandteile in Gestalt eines dunkel rotbraunen Niederschlages aus:

0.1018 g Substanz gaben: 0.0258 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 25.36 %	25.34 %

Die kleinen, optisch zweiachsigen Kristalle sind sehr unregelmäßig ausgebildet und lassen keine bestimmten Formen erkennen. Beim Umkristallisieren auf dem Objektträger erhält man eigentümliche arabeskenartige Figuren.

34. i-Chinoliniumtetrachloropalladoat, $[\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{NH}]_2\text{PdCl}_4$.

Fällt aus etwas stärker konzentrierten Lösungen der Bestandteile sogleich als hellrötlicher, kristallinischer Niederschlag aus und bildet im gereinigten Zustande lange, recht unregelmäßig begrenzte Nadeln, an denen nur die Auslöschungsschiefe zu den Längskanten mit 29° beobachtet werden konnte.

0.1563 g Substanz gaben: 0.0336 g Pd.	
0.1435 g „ „	0.0310 g Pd.
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PdCl}_4$:	Gefunden:
Pd 20.97 %	21.30; 21.60 %

II. Hexachloropalladeate.

1. Dimethylammoniumhexachloropalladeat, $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{PdCl}_6$.

Wird nach dem Darstellungsverfahren A unter Verwendung konzentrierter Lösungen in Form von leuchtendroten, äußerst feinen Blättchen gewonnen, die wie die meisten Hexachlorosalze kristallographisch undefinierbar sind. Die Verbindung erweist sich als ziemlich unbeständig und wird, obwohl die kleinen Kristalle ziemlich schwer löslich sind, nicht immer erhalten.

0.1044 g Substanz gaben: 0.0278 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PdCl}_6$:	Gefunden:
Pd 25.92 %	26.63 %

2. Trimethylammoniumhexachloropalladeat, $[(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PdCl}_6$.

Zeigt, nach A bereitet, dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende Produkt. Das analysierte Präparat bestand aus einem äußerst feinen, dunkelroten Kristallpulver. Die kristallographische Untersuchung ergab weiter nichts, als daß ein Gemenge von Blättchen und Nadelchen vorlag.

0.2225 g Substanz gaben: 0.0555 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdCl}_6$:	Gefunden:
Pd 24.27%	24.94%

3. Tetramethylammoniumhexachloropalladeat, $[(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{N}]_2\text{PdCl}_6$.

Scheidet sich nach B sogleich in Gestalt von dunkelroten, glänzenden Nadelchen ab.

0.2305 g Substanz gaben: 0.0536 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdCl}_6$:	Gefunden:
Pd 22.81%	23.25%

4. Diäthylammoniumhexachloropalladeat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH}]_2\text{PdCl}_6$.

Entsteht nach A und weist die Eigenschaften der Dimethylammoniumverbindung auf. Erhalten wurden lebhaft glitzernde, rote Nadelchen.

0.1302 g Substanz gaben: 0.0304 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdCl}_6$:	Gefunden:
Pd 22.81%	23.35%

5. Triäthylammoniumhexachloropalladeat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PdCl}_6$.

Stellt, wie das vorhergehende Hexachlorosalz bereitet, kleine glänzende und leuchtendrote Kristallaggregate dar.

0.0984 g Substanz gaben: 0.0207 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{PdCl}_6$:	Gefunden:
Pd 20.37%	21.03%

6. Tetraäthylammoniumhexachloropalladeat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{N}]_2\text{PdCl}_6$.

Kann ebenfalls nur nach A erhalten werden und bildet lebhaft rote, glänzende Blättchen und Nadelchen.

0.0880 g Substanz gaben: 0.0167 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{PdCl}_6$:	Gefunden:
Pd 18.40%	18.97%

7. i-Propylammoniumhexachloropalladeat, $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}]_2\text{PdCl}_6$.

Wird nach B in Gestalt lebhaft roter, glänzender Blättchen ausgeschieden.

0.1526 g Substanz gaben: 0.0373 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdCl}_6$:	Gefunden:
Pd 24.27%	24.44%

8. Dipropylammoniumhexachloropalladeat, $[(C_3H_7)_2 \cdot NH_2]_2PdCl_6$.

Ist, nach A hergestellt, nur schwer rein zu erhalten. Das Analysenprodukt stellte lebhaft glänzende, purpurrote, sehr kleine Blättchen dar.

0.1427 g Substanz gaben: 0.0303 g Pd.

Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 20.37 %	21.23 %

9. Tripropylammoniumhexachloropalladeat, $[(C_3H_7)_3 \cdot NH]_2PdCl_6$.

Bereitete seiner Reindarstellung nach A sehr erhebliche Schwierigkeiten und wurde überhaupt nur einmal analysenrein erhalten. Dieses Präparat bestand aus schmutzigen, winzig kleinen Nadelchen.

0.0852 g Substanz gaben: 0.0155 g Pd.

Berechnet für $C_{18}H_{44}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 17.55 %	18.30 %

10. n-Butylammoniumhexachloropalladeat, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2PdCl_6$.

Kann nach B mit größter Leichtigkeit dargestellt werden und bildet glitzernde, lebhaft bräunlichrote, sehr feine Blättchen. Auch dieses sonst so schöne und reine Präparat ließ sich kristallographisch nicht definieren.

0.1750 g Substanz gaben: 0.0398 g Pd.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 22.81 %	22.74 %

11. Di-i-Butylammoniumhexachloropalladeat, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2]_2PdCl_6$.

Muß nach A hergestellt werden, und zwar mit einer verhältnismäßig sehr hoch konzentrierten Lösung von Wasserstoffpalladechlorid. Scheidet sich meist sehr unrein aus, wurde aber doch in Form glänzender, rotbrauner Blättchen erhalten.

0.1006 g Substanz gaben: 0.0189 g Pd.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 18.40 %	19.02 %

12. Tri-i-Butylammoniumhexachloropalladeat, $[(C_4H_9)_3 \cdot NH]_2PdCl_6$.

Verhält sich, was Darstellung und Eigenschaften anbetrifft, genau wie die vorhergehende Verbindung. Die rotbraunen, glitzernden Blättchen, die zur Analyse vorlagen, waren ziemlich unbeständig.

0.1822 g Substanz gaben: 0.0297 g Pd.

Berechnet für $C_{24}H_{56}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 15.42 %	16.30 %

13. i-Amylammoniumhexachloropalladeat, $[C_5H_{11} \cdot NH_3]_2PdCl_6$.

Stellt, nach A bereitet, ein purpurrotes, ganz unregelmäßiges Kristallpulver dar.

0.1060 g Substanz gaben: 0.0231 g Pd.	
Berechnet für $C_{10}H_{28}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 21.52 %	21.79 %

14. Di-i-Amylammoniumhexachloropalladeat, $[(C_5H_{11})_2 \cdot NH]_2PdCl_6$.

Die Bereitung der Verbindung erfolgt nach B. Man erhält tiefrote, sehr kleine und recht undeutlich ausgebildete Kriställchen.

0.0850 g Substanz gaben: 0.0148 g Pd.	
Berechnet für $C_{20}H_{48}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 16.78 %	17.41 %

15. Tri-i-Amylammoniumhexachloropalladeat, $[(C_5H_{11})_3 \cdot NH]_2PdCl_6$.

Wird ebenfalls nach B dargestellt und liefert einen aus sehr kleinen, unregelmäßigen, tief braunroten Kriställchen bestehenden Niederschlag.

0.0872 g Substanz gaben: 0.0126 g Pd.	
Berechnet für $C_{30}H_{68}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 13.75 %	14.45 %

16. β -Picoliniumhexachloropalladeat, $[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_2PdCl_6$.

Konnte nach A sehr leicht erhalten werden, stellt einen leuchtend purpurroten kristallinen Niederschlag dar und erwies sich, als einziges Hexachlorosalz, auch der kristallographischen Untersuchung zugänglich.

Fig. 12.

0.0878 g Substanz gaben: 0.0190 g Pd.	
0.1291 g „ „ 0.0278 g Pd.	
0.1376 g „ „ 0.0292 g Pd.	
Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 21.02 %	21.64; 21.53; 21.22 %

Man beobachtete würfelartige Formen (Fig. 12) mit einer Auslöschungsschiefe von 40.5° zu Kante k . Kombinationen: $a = \{100\}$; $b = \{010\}$; $c = \{001\}$; $d = \{101\}$. Die Kristalle gehören wahrscheinlich dem monoklinen System an.

17. Lutidiniumhexachloropalladeat, $[C_5H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH]_2PdCl_6$.¹

Wird sowohl nach A als nach B gleich gut in Form kleiner, bräunlichroter und lebhaft glitzernder Nadelchen gewonnen.

0.1142 g Substanz gaben: 0.0233 g Pd.	
0.1684 g „ „ 0.0342 g Pd.	
Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2PdCl_6$:	Gefunden:
Pd 19.92 %	20.40; 20.31 %

18. Kollidiniumhexachloropalladeat, $[C_5H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot NH]_2PdCl_6$.²

Ist gleichfalls nach beiden Darstellungsmethoden erhalten worden als lebhaft roter, aus kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag.

¹ Ausgangsmaterial: Lutidin käuflich.

² Ausgangsmaterial: Kollidin aus Aldehyd.

0.0958 g Substanz gaben: 0.0182 g Pd.
 0.1439 g „ „ 0.0273 g Pd.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2PdCl_6$: Gefunden:
 Pd 18.53 % 19.00; 18.97 %

19. i-Chinoliniumhexachloropalladeat, $[C_9H_7 \cdot NH]_2PdCl_6$.

Auch dieses Chlorosalz konnte nach beiden Verfahren bereitet werden. Es stellte sehr kleine, lebhaft rote und glitzernde Nadelchen dar.

0.0902 g Substanz gaben: 0.0168 g Pd.
 0.1045 g „ „ 0.0191 g Pd.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2PdCl_6$: Gefunden:
 Pd 18.41 % 18.62; 18.27 %

III. Tetrabromopalladoate.

1. Tetramethylammoniumtetrabromopalladoat, $[(CH_3)_4 \cdot N]_2PdBr_4$.

Beim Vermischen der Bestandteile fällt sogleich ein lebhaft glitzerndes, rotbraunes Kristallpulver aus, das aus winzig kleinen Nadelchen besteht.

0.0728 g Substanz gaben: 0.0138 g Pd.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2PdBr_4$: Gefunden:
 Pd 18.57 % 18.95 %

2. i-Propylammoniumtetrabromopalladoat, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_2PdBr_4$.

Wird sofort kristallinisch abgeschieden und stellt im gereinigten Zustande glänzende, dunkelrotbraune Blättchen dar.

0.2318 g Substanz gaben: 0.0461 g Pd.

Berechnet für $C_6H_{20}N_2PdBr_4$: Gefunden:
 Pd 19.52 % 19.88 %

3. n-Butylammoniumtetrabromopalladoat, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2PdBr_4$.

Die Bestandteile vereinigen sich augenblicklich unter Abscheidung eines kristallinischen Niederschlags, der nach der Reinigung in kleinen, rotbraunen, lebhaft glitzernden Blättchen vorliegt.

0.1442 g Substanz gaben: 0.0274 g Pd.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2PdBr_4$: Gefunden:
 Pd 18.57 % 19.00 %

4. Di-i-Butylammoniumtetrabromopalladoat, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2]_2PdBr_4$.

Braucht zu seiner Abscheidung unter normalen Konzentrationsverhältnissen einige Tage und liegt dann in Form braunroter, sehr dünner und schön glänzender Blättchen vor.

0.1222 g Substanz gaben: 0.0189 g Pd.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2PdBr_4$: Gefunden:
 Pd 15.54 % 15.46 %

5. Tri-i-Butylammoniumtetrabromopalladoat, $[(C_4H_9)_3 \cdot NH]_2PdBr_4$.

Ist nur sehr schwierig rein zu erhalten. Verwendet man zu seiner Bildung konzentrierte Lösungen der Bestandteile, so sind die Kriställchen immer stark mit dem Ammoniumbromid verunreinigt. Eine einigermaßen reine Kristallisation wurde nach mehrtägigem Stehen eines unter normalen Konzentrationsbedingungen bereiteten Reaktionsgemisches erhalten. Das Präparat stellte ziemlich große, vollkommen unregelmäßig ausgebildete, bronceähnlich glänzende Blättchen dar, die sich beim Aufbewahren leicht zersetzen.

0.1922 g Substanz gaben: 0.0243 g Pd.

Berechnet für $C_{24}H_{56}N_2PdBr_4$:

Pd 13.36 %

Gefunden:

12.64 %

6. Allylammoniumtetrabromopalladoat, $[C_3H_5 \cdot NH_3]_2PdBr_4$.

Scheidet sich sogleich in Gestalt matter, dunkelbrauner Blättchen ab, die beim Umkristallisieren weitgehend zersetzt werden.

0.1254 g Substanz gaben: 0.0251 g Pd.

Berechnet für $C_6H_{16}N_2PdBr_4$:

Pd 19.67 %

Gefunden:

20.01 %

7. i-Amylammoniumtetrabromopalladoat, $[C_5H_{11} \cdot NH_3]_2PdBr_4$.

Wurde unter geeigneten Konzentrationsbedingungen aus den Komponenten sofort in Gestalt dunkelrotbrauner Blättchen abgeschieden.

0.1459 g Substanz gaben: 0.0270 g Pd.

Berechnet für $C_{10}H_{22}N_2PdBr_4$:

Pd 17.71 %

Gefunden:

18.51 %

8. Di-i-Amylammoniumtetrabromopalladoat, $[(C_5H_{11})_2 \cdot NH_2]_2PdBr_4$.

Kristallisiert nach einigen Tagen in braunen, sehr breiten, aber sehr unregelmäßig ausgebildeten Blättchen aus und ist nur schwer rein zu erhalten, da die Kristallisationen leicht noch Di-i-Amylammoniumbromid einschließen.

0.2521 g Substanz gaben: 0.0343 g Pd.

Berechnet für $C_{20}H_{42}N_2PdBr_4$:

Pd 14.36 %

Gefunden:

13.60 %

9. Tri-i-Amylammoniumtetrabromopalladoat, $[(C_5H_{11})_3 \cdot NH]_2PdBr_4$.

Wird aus dem Reaktionsgemisch erst im Verlaufe einiger Tage und zwar in Form ganz unregelmäßig ausgebildeter, dunkelrotbrauner Blättchen ausgeschieden.

0.2323 g Substanz gaben: 0.0262 g Pd.

Berechnet für $C_{30}H_{66}N_2PdBr_4$:

Pd 12.09 %

Gefunden:

11.28 %

10. Guanidiniumtetrabromopalladoat, $[\text{C} \cdot \text{NH} \cdot (\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}]_2\text{PdBr}_4$.

Läßt sich nur aus sehr hoch konzentrierten Lösungen in Form tiefroter Nadeln erhalten. Die Löslichkeit dieses Bromosalzes ist hervorragend groß, ganz im Gegensatz zu den anderen hier beschriebenen Verbindungen.

0.1027 g Substanz gaben:	0.0199 g Pd.
0.2036 g „ „	0.0398 g Pd.
Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{PdBr}_4$:	Gefunden:
Pd 19.52 %	19.38; 19.55 %

Ein Präparat war so ausgebildet, daß man in kristallographischer Beziehung wenigstens einige Daten feststellen konnte. Man konstatierte sechseckige, meist von der Basis, manchmal auch von einem Doma (011) begrenzte Nadeln, die eine Auslöschungsschiefe zur Kante von 45° aufweisen. Die Kristalle gehören wahrscheinlich dem monoklinen System an. Die Kanten sind, wohl infolge der sehr großen Löslichkeit des Produkts, nicht scharf.

11. m-Chloraniliniumtetrabromopalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdBr}_4$.

Konnte so gewonnen werden, daß man das entsprechende Chlorosalz mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure kochte. Beim Erkalten der tief dunkelroten Flüssigkeit schieden sich dunkelkupferrote, sehr dünne und ganz unregelmäßige Blättchen ab.

0.1833 g Substanz gaben:	0.0289 g Pd.
0.0809 g „ „	0.0130 g Pd.
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PdBr}_4$:	Gefunden:
Pd 15.61 %	15.76; 16.07 %

12. o-Bromaniliniumtetrabromopalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdBr}_4$.

Wurde durch Vereinigung der Bestandteile in höherer Konzentration als dunkelroter kristallinischer Niederschlag erhalten.

Fig. 13.

0.2134 g Substanz gaben:	0.0294 g Pd.
0.1606 g „ „	0.0214 g Pd.
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{PdBr}_4$:	Gefunden:
Pd 13.82 %	13.78; 13.32 %

Die Kristalle (Fig. 13) konnten kristallographisch untersucht werden, da sie, wenn auch klein, so doch leidlich gut ausgebildet waren. Man beobachtete Ortho- und Klinopinakoid, $\{100\}$ und $\{010\}$, und dazu Klinodoma, $\{011\}$, konstatierte eine Auslöschungsschiefe auf b zur Kante k von 15° , und konnte feststellen, daß die optisch zweiachsigen Kristalle dem monoklinen System angehören.

13. m-Bromaniliniumtetrabromopalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdBr}_4$.

Zur Reindarstellung dieser Verbindung kochte man das entsprechende Tetrachlorosalz mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und kristallisierte den beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden Niederschlag aus Alkohol um. Auf diese Weise wurden gut ausgebildete, dunkel fuchsrote Nadeln gewonnen.

0.1763 g Substanz gaben:	0.0239 g Pd.
0.0998 g „ „ „	0.0133 g Pd.
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{PdBr}_4$:	Gefunden:
Pd 13.82%	13.56; 13.33%

Die Kristalle (Fig. 14) zeigen Pleochroismus von Rot (x) zu Gelb (y) und starke Doppelbrechung. Vorherrschend ist $b = \{010\}$, sodann $d = \{110\}$, ferner $c = \{001\}$. Die Kristalle sind monoklin-prismatisch und durch Zwillingsbildung nach 001 ausgezeichnet.

Fig. 14.

Fig. 15.

14. Dimethyl-o-Toluidiniumtetrabromopalladoat,

Wurde wie die vorhergehende Verbindung dargestellt und in dunkelkaminroten, der optischen Untersuchung zugänglichen Kristallen gewonnen.

0.1789 g Substanz gaben:	0.0272 g Pd.
0.1621 g „ „ „	0.0249 g Pd.
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PdBr}_4$:	Gefunden:
Pd 15.27%	15.28; 15.36%

An dem Präparat (Fig. 15), das annähernd die gleichen Flächen aufweist wie die Kristalle des entsprechenden Tetrachlorosalzes, wurden folgende Kombinationen beobachtet: $c = \{001\}$; $o = \{102\}$; $p = \{101\}$; $m = \{112\}$; $n = \{111\}$; $r = \{011\}$. Die Kristalle gaben auf Spaltstücken ein Lemniskatenbild und sind wahrscheinlich rhombisch pyramidal.

15. Xylidinium-1,2,4-tetrabromopalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdBr}_4$.

Kristallisiert bei der Vereinigung der Bestandteile sogleich in Form prächtig glitzernder, aber mangelhaft ausgebildeter, rotbrauner Blättchen aus.

0.0848 g Substanz gaben: 0.0138 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdBr}_4$:

Gefunden:

Pd 15.91 %

16.27 %

16. Xylidinium-1,3,4-tetrabromopalladoat,

Stellt, wie die vorhergehende Verbindung bereitet, ebenso glänzende, unregelmäßige braunrote Blättchen dar.

0.1800 g Substanz gaben: 0.0284 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdBr}_4$:

Gefunden:

Pd 15.91 %

15.77 %

17. Xylidinium-1,4,5-tetrabromopalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdBr}_4$.

Wird auf die gleiche Weise in Form glitzernder, nur wenig gut ausgebildeter, dunkelrotbrauner Blättchen gewonnen.

0.1407 g Substanz gaben: 0.0219 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdBr}_4$:

Gefunden:

Pd 15.91 %

15.56 %

18. Pseudocumidiniumtetrabromopalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdBr}_4$.

Das Gemisch der Bestandteile scheidet in Gegenwart von etwas Alkohol nach einigen Tagen winzig kleine dunkelrotbraune Blättchen aus.

0.0593 g Substanz gaben: 0.0088 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PdBr}_4$:

Gefunden:

Pd 15.27 %

14.84 %

19. β -Picoliniumtetrabromopalladoat, $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PdBr}_4$.

Wurde sowohl durch Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf das entsprechende Tetrachlorosalz, als auch bei der Vereinigung der Komponenten in Form schön glänzender und ziemlich gut ausgebildeter, dunkelroter Kristalle gewonnen.

0.1258 g Substanz gaben: 0.0220 g Pd.

0.2313 g „ „ 0.0389 g Pd.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PdBr}_4$:

Gefunden:

Pd 17.36 %

17.49; 16.82 %

Die Kristalle (Fig. 16) löschen zu den Kanten im Winkel von 57° aus und sind wahrscheinlich triklin. Die Winkelmessungen ergaben die folgenden Annäherungswerte:

$$\alpha = 140^\circ;$$

$$\beta = 134^\circ;$$

$$\gamma = 138^\circ;$$

$$\delta = 123^\circ;$$

$$\varepsilon = 130^\circ;$$

$$\zeta = 101^\circ.$$

20. Lutidiniumtetrabromopalladoat, $[\text{C}_5\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}]_2\text{PdBr}_4$.¹

Kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch im Verlaufe von etwa 2 Wochen aus und bildet kleine, harte, dunkelbraunrote Kristalle. Sie sind leider so schlecht ausgebildet, daß man weiter nichts, als auf Spaltstücken optisch zweiachsigen, und zwar positiven Charakter beobachten konnte.

0.1416 g Substanz gaben:	0.0237 g Pd.
0.0935 g „ „	0.0157 g Pd.
Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdBr}_4$:	Gefunden:
Pd 16.61 %	16.74; 16.79 %

Fig. 16.

Fig. 17.

21. Piperidiniumtetrabromopalladoat, $[\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{NH}_2]_2\text{PdBr}_4$.

Man kocht das entsprechende Tetrachlorosalz mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und gewinnt bei längerem Stehen der klaren Flüssigkeit große, schön dunkelrote Kristalle.

0.1749 g Substanz gaben:	0.0308 g Pd.
0.1239 g „ „	0.0219 g Pd.
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdBr}_4$:	Gefunden:
Pd 17.83 %	17.61; 17.67 %

Die sechsseitigen Kristalle (Fig. 17) zeigen die Flächen: $n = \{110\}$; $b = \{010\}$; $c = \{001\}$; $d = \{101\}$; $e = \{1\bar{0}1\}$, löschen auf (010) zu den Längskanten im Winkel von 40° aus und geben die Lemniskaten optisch zweiachsiger Kristalle. Sie gehören allem Anscheine nach dem monoklinen System an.

22. i-Chinoliniumtetrabromopalladoat, $[\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{NH}]_2\text{PdBr}_4$.

Die Bestandteile vereinigen sich sogleich zu einem Kristallbrei, aus dem man durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure rotbraune Kriställchen erhält.

0.1922 g Substanz gaben:	0.0299 g Pd.
0.1181 g „ „	0.0185 g Pd.

¹ Ausgangsmaterial: Lutidin käuflich.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2PdBr_4$:
Pd 15.54 %

Gefunden:
15.56; 15.67 %

Das Präparat bestand aus säulenförmigen, auf sechsseitiger Basis aufgebauten, optisch zweiachsigen Kristallen, an denen man die Kombinationen: {100}; {110}; {001} beobachten konnte.

IV. Hexabromopalladeate.

1. Dimethylammoniumhexabromopalladeat, $[(CH_3)_2 \cdot NH]_2PdBr_6$.

Wird nach A in Form dunkelgrüner, sehr kleiner Nadelchen gewonnen, die, wie alle übrigen Hexabromosalze, kristallographisch nicht zu definieren sind.

0.1373 g Substanz gaben: 0.0219 g Pd.
Berechnet für $C_4H_{16}N_2PdBr_6$:
Pd 15.72 %

Gefunden:
15.95 %

2. Trimethylammoniumhexabromopalladeat, $[(CH_3)_3 \cdot NH]_2PdBr_6$.

Scheidet sich nach A in lebhaft glitzernden, tief dunkelgrünen, äußerst feinen Nadelchen und Blättchen ab.

0.1149 g Substanz gaben: 0.0171 g Pd.
Berechnet für $C_6H_{20}N_2PdBr_6$:
Pd 15.11 %

Gefunden:
14.88 %

3. Tetramethylammoniumhexabromopalladeat, $[(CH_3)_4 \cdot N]_2PdBr_6$.

Fällt nach B sogleich in Gestalt lebhaft glitzernder, sehr tief dunkelgrüner, fast schwarzer Nadelchen aus.

0.1130 g Substanz gaben: 0.0167 g Pd.
Berechnet für $C_8H_{24}N_2PdBr_6$:
Pd 14.53 %

Gefunden:
14.78 %

4. Diäthylammoniumhexabromopalladeat, $[(C_2H_5)_2 \cdot NH]_2PdBr_6$.

Entsteht nach A in schön glitzernden, bläulichgrünen Nadelchen.

0.1875 g Substanz gaben: 0.0268 g Pd.
Berechnet für $C_8H_{24}N_2PdBr_6$:
Pd 14.53 %

Gefunden:
14.30 %

5. Triäthylammoniumhexabromopalladeat, $[(C_2H_5)_3 \cdot NH]_2PdBr_6$.

Stellt, wie das vorige Chlorosalz bereitet, ebenfalls schön glänzende, etwas tiefer grüne Nadelchen und Blättchen dar.

0.1871 g Substanz gaben: 0.0262 g Pd.
Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2PdBr_6$:
Pd 13.50 %

Gefunden:
14.01 %

6. Tetraäthylammoniumhexabromopalladeat, $[(C_2H_5)_4 \cdot N]_2PdBr_6$.

Muß ebenfalls nach dem Verfahren A bereitet werden und bildet schwarzgrüne, glitzernde Nadelchen.

0.1396 g Substanz gaben 0.0173 g Pd.
Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2PdBr_6$:
Pd 12.60 %

Gefunden:
12.47 %

7. i-Propylammoniumhexabromopalladeat, $[(C_3H_7 \cdot NH_3)_2PdBr_6]$.

Kann leicht nach B in Form dunkelgrünbläulicher Nadelchen gewonnen werden.

0.2840 g Substanz gaben: 0.0425 g Pd.

Berechnet für $C_6H_{20}N_2PdBr_6$:

Gefunden:

Pd 15.11 %

14.96 %

8. Dipropylammoniumhexabromopalladeat, $[(C_3H_7)_2 \cdot NH_2]_2PdBr_6$.

Ist nach A herzustellen und wiederum nur sehr schwer rein zu erhalten. Das Analysenpräparat stellte dunkelgrüne Blättchen dar.

0.0772 g Substanz gaben: 0.0112 g Pd.

Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2PdBr_6$:

Gefunden:

Pd 13.50 %

14.51 %

9. Tripropylammoniumhexabromopalladeat, $[(C_3H_7)_3 \cdot NH]_2PdBr_6$.

Auch dieses Produkt, das man nach dem Verfahren A bereiten muß, setzt seiner Reindarstellung große Schwierigkeiten entgegen. Das Präparat, dessen Analysen einigermaßen stimmten, bestand aus schwarzgrünen, sehr feinen und verfilzten Nadelchen.

0.2430 g Substanz gaben: 0.0272 g Pd.

Berechnet für $C_{18}H_{44}N_2PdBr_6$:

Gefunden:

Pd 12.20 %

11.19 %

10. n-Butylammoniumhexabromopalladeat, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2PdBr_6$.

Wird nach B sofort in Gestalt schwarzer, sehr feiner und glitzernder Nadelchen gewonnen.

0.0982 g Substanz gaben: 0.0140 g Pd.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2PdBr_6$:

Gefunden:

Pd 14.53 %

14.26 %

11. Di-i-Butylammoniumhexabromopalladeat, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2]_2PdBr_6$.

Entsteht nach B ziemlich schwierig und bildet tiefschwarzblaue, verfilzte Nadelchen oder dunkelgrüne, glitzernde Blättchen.

0.0779 g Substanz gaben: 0.0094 g Pd.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2PdBr_6$:

Gefunden:

Pd 12.60 %

12.07 %

12. Tri-i-Butylammoniumhexabromopalladeat, $[(C_4H_9)_3 \cdot NH]_2PdBr_6$.

Auch die Reindarstellung dieses Produktes ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Man arbeitet nach dem Verfahren A und erhält schwarzgrüne, ziemlich unbeständige, feine Nadelchen.

0.1046 g Substanz gaben: 0.0114 g Pd.

Berechnet für $C_{24}H_{56}N_2PdBr_6$:

Gefunden:

Pd 11.13 %

10.89 %

13. i-Amlyammoniumhexabromopalladeat, $[\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PdBr}_6$.

Scheidet sich nach B in tiefgrünen Blättchen ab.

0.1264 g Substanz gaben: 0.0185 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PdBr}_6$:	Gefunden:
Pd 13.99 %	14.63 %

14. Di-i-Amlyammoniumhexabromopalladeat, $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{PdBr}_6$.

Wurde ebenfalls nach B dargestellt und in dunkelblaugrünen Nadelchen und Blättchen gefällt.

0.1933 g Substanz gaben: 0.0244 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{PdBr}_6$:	Gefunden:
Pd 11.82 %	12.62 %

15. Tri-i-Amlyammoniumhexabromopalladeat, $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PdBr}_6$.

Entsteht nach B in tiefdunkelgrünen, glitzernden Nadelchen.

0.1899 g Substanz gaben: 0.0209 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{PdBr}_6$:	Gefunden:
Pd 10.23 %	11.01 %

16. α -Picoliniumhexabromopalladeat, $[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PdBr}_6$.

Dieses Bromosalz, dessen Herstellung früher nicht gelingen wollte, kann nur aus stärker verdünnten Lösungen rein erhalten werden. Das sich dann unter dem Einflusse von Bromdämpfen ausscheidende Produkt bildet leicht zersetzliche, dunkelblauschwarze, sehr undeutlich ausgebildete Kriställchen.

0.1421 g Substanz gaben: 0.0207 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PdBr}_6$:	Gefunden:
Pd 13.78 %	14.56 %

17. β -Picoliniumhexabromopalladeat, $[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PdBr}_6$.

Verhält sich, was Entstehung und Eigenschaften anbetrifft, wie die vorhergehende Verbindung und stellt dunkelbraunschwarze Blättchen dar.

0.1378 g Substanz gaben: 0.0201 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PdBr}_6$:	Gefunden:
Pd 13.78 %	14.59 %

18. Lutidiniumhexabromopalladeat, $[\text{C}_5\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}]_2\text{PdBr}_6$.¹

Wurde nach A bereitet und in Form tiefdunkler, fast schwarzer Nadelchen gewonnen.

0.0998 g Substanz gaben: 0.0138 g Pd.	
Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdBr}_6$:	Gefunden:
Pd 13.29 %	13.83 %

19. Kollidiniumhexabromopalladeat, $[\text{C}_5\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}]_2\text{PdBr}_6$.²

Läßt sich ebenfalls nach dem Verfahren A als sehr dunkler, kristallinischer Niederschlag abscheiden. Das Präparat zersetzte sich beim Aufbewahren.

¹ Ausgangsmaterial: Lutidin käuflich.

² Ausgangsmaterial: Kollidin aus Aldehyd.

0.0858 g Substanz gaben: 0.0117 g Pd.	
Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2PdBr_6$:	Gefunden:
Pd 12.85 %	13.63 %

20. Chinoliniumhexabromopalladoat, $[C_9H_7 \cdot NH]_2PdBr_6$.

Die Verbindung, die früher nicht analysenrein erhalten werden konnte, wird nach A unter Verwendung nicht zu konzentrierter Lösungen gewonnen. Sie stellt schwarzbraune Nadelchen dar, die sich beim Aufbewahren schon bald zersetzen.

0.1284 g Substanz gaben: 0.0173 g Pd.	
Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2PdBr_6$:	Gefunden:
Pd 12.61 %	13.47 %

21. i-Chinoliniumhexabromopalladeat, $[C_9H_7 \cdot NH]_2PdBr_6$.

Bildet, auf gleiche Weise wie die vorhergehende Verbindung dargestellt, leicht zersetzliche, bräunlich bzw. grünlichschwarze feine Nadelchen.

0.1572 g Substanz gaben: 0.0209 g Pd.	
Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2PdBr_6$:	Gefunden:
Pd 12.61 %	13.30 %

V. Derivate des Vauquelinschen Salzes.

Im folgenden stellen wir ganz kurz nur die Analysenresultate zusammen, die wir für die oben erwähnten Derivate des VAUQUELINschen Salzes erhalten haben. Wir bemerken nur noch, daß alle Produkte rosenrote, verfilzte Nadelchen bildeten, an denen man bei der kristallographischen Untersuchung nichts weiter als Doppelbrechung und manchmal auch schiefe Auslöschung zu einigen scharfen Kantenbegrenzungen konstatieren konnte.

A. Chloride.

1. i-Propylaminderivat, $Pd[C_3H_7 \cdot NH_2]_4Cl_2$, $PdCl_2$.

0.1020 g Substanz gaben: 0.0365 g Pd.	
Berechnet für $Pd_2C_{12}H_{36}N_4Cl_4$:	Gefunden:
Pd 36.07 %	35.78 %

2. n-Butylaminderivat: $Pd[C_4H_9 \cdot NH_2]_4Cl_2$, $PdCl_2$.

0.1126 g Substanz gaben: 0.0368 g Pd.	
Berechnet für $Pd_2C_{16}H_{44}N_4Cl_4$:	Gefunden:
Pd 32.95 %	32.68 %

3. i-Amylaminderivat: $Pd[C_5H_{11} \cdot NH_2]_4Cl_2$, $PdCl_2$.

0.0890 g Substanz gaben: 0.0276 g Pd.	
Berechnet für $Pd_2C_{20}H_{52}N_4Cl_4$:	Gefunden:
Pd 30.33 %	31.01 %

B. Bromide.

1. i-Propylaminderivat: $Pd[C_3H_7 \cdot NH_2]_4Br_2$, $PdBr_2$.

0.1080 g Substanz gaben: 0.0297 g Pd.	
Berechnet für $Pd_2C_{12}H_{36}N_4Br_4$:	Gefunden:
Pd 27.73 %	27.50 %

2. n-Butylaminderivat: $\text{Pd}[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2]_4\text{Br}_2$, PdBr_2 .

0.0945 g Substanz gaben: 0.0245 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd}_3\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Br}_4$:	Gefunden:
Pd 25.85 %	25.92 %

3. i-Amylaminderivat: $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2]_4\text{Br}_2$, PdBr_2 .

0.0878 g Substanz gaben: 0.0211 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd}_3\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Br}_4$:	Gefunden:
Pd 24.21 %	24.03 %

VI. Palladodiamminderivate.**A. Chloride.****1. Pallado-i-Propylamin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.**

Wird nach a) als dicker, hellgelber mikrokristallinischer Niederschlag ausgeschieden.

0.0782 g Substanz gaben: 0.0279 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 36.07 %	35.67 %

2. Pallado-Dipropylamin-Chlorid, $\text{Pd}[(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{NH}]_2\text{Cl}_2$.

Man erhält nach d) hellgelbe, außerordentlich feine Kriställchen.

0.0856 g Substanz gaben: 0.0236 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 28.08 %	27.57 %

3. Pallado-n-Butylamin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Fällt nach a) in Form eines hellgelben, mikrokristallinischen Pulvers.

0.1224 g Substanz gaben: 0.0403 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 32.95 %	32.92 %

4. Pallado-Di-i-Butylamin-Chlorid, $\text{Pd}[(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{NH}]_2\text{Cl}_2$.

Wird nach d) bereitet, stellt ein hellgelbes, aus feinsten Blättchen bestehendes Kristallpulver dar und muß sorgfältig ausgewaschen werden, da es leicht Di-i-Butylammoniumchlorid absorbiert.

0.0920 g Substanz gaben: 0.0220 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 24.48 %	23.91 %

5. Pallado-i-Amylamin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Kann sogleich rein erhalten werden, wenn man sich des Verfahrens a) bedient, und bildet hellgelbe, durchsichtige, längliche und recht unregelmäßig begrenzte Blättchen. Sie weisen zu den Längskanten schiefe Auslöschung auf.

0.0584 g Substanz gaben: 0.0174 g Pd.

0.1232 g „ „ 0.0373 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 30.33 %	29.80; 30.28 %

6. Pallado-Di-i-Amylamin-Chlorid, $\text{Pd}[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{NH}]_2\text{Cl}_2$.

Ist nur ziemlich schwierig rein zu erhalten, da das gleichzeitig entstehende Di-i-Amylammoniumchlorid leicht als Verunreinigung mit in den Niederschlag übergeht. Man arbeitet zweckmäßig nach d), wendet eine ziemlich verdünnte Lösung der Base an und wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser. Gewonnen wurden hellgelbe, außerordentlich feine Nadelchen.

0.0759 g Substanz gaben: 0.0161 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{20}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 21.68 %	21.21 %

7. Pallado-Benzalanilin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2\text{Cl}_2$.

Wurde an Stelle des erwarteten Tetrachlorosalzes bei der Einwirkung von Benzalaniliumchlorid auf Wasserstoffpalladochlorid in Gegenwart von verdünnter Salzsäure erhalten. Das Präparat bestand aus graugelben, sehr dünnen Lamellen, die sich als optisch zweiachsig erwiesen.

0.0997 g Substanz gaben: 0.0199 g Pd.	
0.0820 g	0.0165 g Pd.
Berechnet für $\text{PdC}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 19.77 %	19.96; 20.12 %

8. Pallado-o-Nitranilin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Scheidet sich nach c) leicht als gelber, mikrokristallinischer Niederschlag aus.

0.1046 g Substanz gaben: 0.0241 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 23.51 %	23.04 %

9. Pallado-m-Nitranilin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Läßt sich ebenfalls leicht nach c) in Form hellgelber, winzig kleiner Kristalle bereiten.

0.1256 g Substanz gaben: 0.0292 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 23.51 %	23.25 %

10. Pallado-p-Nitranilin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Bildet, nach c) dargestellt, ein goldgelbes, mikrokristallinisches Pulver.

0.1097 g Substanz gaben: 0.0257 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 23.51 %	23.42 %

11. Pallado-Xylidin-1,2,4-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Wurde sowohl nach c) als auch nach d) hergestellt und in Form sehr kleiner, goldgelber Nadelchen erhalten.

0.0860 g Substanz gaben: 0.0221 g Pd.	
0.1044 g	0.0264 g Pd.
Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 25.42 %	25.70; 25.29 %

12. Pallado-Xylidin-1,3,4-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Ließ sich ebenfalls nach c) und d) bereiten und bildete sehr feine, goldgelbe Kriställchen.

0.1290 g Substanz gaben:	0.0329 g Pd.
0.0914 g „ „	0.0232 g Pd.
Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 25.42 %	25.51; 25.38 %

13. Pallado-Xylidin-1,4,5-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Fällt sowohl nach c), als nach d) in Gestalt eines etwas dunkler gelben, mikrokristallinen Pulvers aus.

0.1707 g Substanz gaben:	0.0436 g Pd.
0.1101 g „ „	0.0277 g Pd.
Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 25.42 %	25.54; 25.16 %

14. Pallado-Toluylendiamin-1,2,4-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$.

Wurde nach c) in Form schön goldgelber, spießiger, aber wieder sehr unregelmäßig ausgebildeter Kristalle gewonnen.

0.1419 g Substanz gaben:	0.0500 g Pd.
Berechnet für $\text{PdC}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 35.60 %	35.23 %

15. Pallado-Toluylendiamin-1,3,4-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$.

Als man das entsprechende Tetrachlorosalz darstellen wollte, schied sich zunächst ein dunkelbrauner Niederschlag — also wohl sicher die Anlagerungsverbindung — aus, der aber schon nach wenigen Sekunden eine hellere Farbe annahm und sich mit großer Geschwindigkeit in goldgelbe, stark glänzende Blättchen verwandelte. Diese stellen, wie die Analyse zeigte, die Einlagerungsverbindung dar.

0.2262 g Substanz gaben:	0.0802 g Pd.
Berechnet für $\text{PdC}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 35.60 %	35.45 %

16. Pallado-p-Phenetidin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Wird nach c) als schweres, gelbes, mikrokristallinisches Pulver gefällt.

0.1523 g Substanz gaben:	0.0362 g Pd.
Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 23.62 %	23.77 %

17. Pallado- β -Picolin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}]_2\text{Cl}_2$.

Kann sowohl nach c) als nach d) gewonnen werden und bildet in beiden Fällen einen hellgelben, mikrokristallinen Niederschlag.

0.0822 g Substanz gaben:	0.0241 g Pd.
0.1741 g „ „	0.0514 g Pd.
0.0510 g „ „	0.0149 g Pd.
Berechnet für $\text{PdC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 29.33 %	29.32; 29.52; 29.22 %

Ein nach dem Verfahren d) bereitetes Präparat war so gut ausgebildet, daß es kristallographisch untersucht werden konnte. Man beobachtete (Fig. 18) zitronengelbe, durchsichtige, zarte Prismen, die oft zu vielen seitlich an einer gemeinsamen Längsachse sitzen. Die Auslöschungsschiefe zur Kante a beträgt 27° . Kombination: $\{100\}$; $\{010\}$; $\{011\}$; $\{001\}$. Die Kriställchen gehören wahrscheinlich dem monoklinen System an.

18. Pallado-Lutidin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}]_2\text{Cl}_2$.¹

Ließ sich leicht nach d) als gelber, mikrokristallinischer Niederschlag ausscheiden und entsteht, wie ein Reagenzrohrversuch lehrte, auch nach e).

0.0954 g Substanz gaben: 0.0262 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$:
Pd 27.22 %

Gefunden:
27.46 %

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

19. Pallado-Kollidin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}]_2\text{Cl}_2$.²

Wird ebenfalls leicht nach d) in Form etwas dunkler gelber, sehr kleiner Kriställchen gewonnen und entsteht auch nach e).

0.0888 g Substanz gaben: 0.0229 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$:
Pd 25.42 %

Gefunden:
25.79 %

20. Pallado-Piperidin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{NH}]_2\text{Cl}_2$.

Scheidet sich nach d) in gelben, glänzenden, kleinen Kristallen aus, die bei gekreuzten Nicols schwach anisotrope Eigenschaften erkennen lassen.

0.1655 g Substanz gaben: 0.0516 g Pd.

0.0741 g „ „ 0.0229 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$:
Pd 30.68 %

Gefunden:
31.18; 30.90 %

¹ Ausgangsmaterial: Lutidin käuflich.

² Ausgangsmaterial: Kollidin aus Aldehyd.

21. Pallado-i-Chinolin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{N}]_2\text{Cl}_2$.

Ließ sich nach c) leicht bereiten. Man gewann äußerst feine, gelbe, durchsichtige Nadelchen (Fig. 19 u. 20), die parallel zu den Längskanten auslöschten.

0.0874 g Substanz gaben: 0.0211 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Pd 24.48 %	24.14 %

B. Bromide.**1. Pallado-i-Propylamin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Br}_2$.**

Wurde sowohl nach a), als auch nach d) und e) in Form eines gelben, mikrokristallinen Niederschlages erhalten.

0.1409 g Substanz gaben: 0.0389 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 27.73 %	27.61 %

2. Pallado-Dipropylamin-Bromid, $\text{Pd}[(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{NH}]_2\text{Br}_2$.

Kann sowohl nach d), als auch nach e) leicht erhalten werden und stellt gelbe, sehr kleine Nadelchen dar.

0.1026 g Substanz gaben: 0.0232 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_6\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 22.76 %	22.61 %

3. Pallado-n-Butylamin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Br}_2$.

Läßt sich ebenfalls nach d) und nach e) bereiten. In beiden Fällen wird ein mikrokristallinisches, gelbes Pulver gewonnen.

0.0942 g Substanz gaben: 0.0241 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 25.85 %	25.58 %

4. Pallado-Di-i-Butylamin-Bromid, $\text{Pd}[(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{NH}]_2\text{Br}_2$.

Wurde nach e) hergestellt und in Form eines aus feinsten Blättchen und Nadelchen bestehenden, dunkelgelben Niederschlages erhalten.

0.0924 g Substanz gaben: 0.0184 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 20.33 %	19.91 %

5. Pallado-i-Amylamin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2]_2\text{Br}_2$.

Scheidet sich nach d) oder nach e) als mikrokristallinische, gelbe Masse aus.

0.1052 g Substanz gaben: 0.0249 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 24.21 %	23.67 %

6. Pallado-Di-i-Amylamin-Bromid, $\text{Pd}[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{NH}]_2\text{Br}_2$.

Ein reines Präparat konnte nach e) hergestellt werden. Es bildete sehr kleine, gelbe Blättchen.

0.1437 g Substanz gaben: 0.0255 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 18.37%	17.75%

7. Pallado-Xylidin-1,2,4-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Br}_2$.

Wurde sowohl nach c), als auch nach d) bereitet und stellt kleine, lebhaft glitzernde, goldgelbe Nadelchen dar.

0.1322 g Substanz gaben: 0.0276 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 20.97%	20.88%

8. Pallado-Xylidin-1,3,4-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Br}_2$.

Ließ sich ebenfalls nach c) und nach d) bereiten und bildete außerordentlich feine, dunkelgoldgelbe, undefinierbare Kriställchen.

0.1267 g Substanz gaben: 0.0265 g Pd.	
0.0992 g „ „ 0.0209 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 20.97%	20.91; 21.07%

9. Pallado-Xylidin-1,4,5-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Br}_2$.

Fällt sowohl nach c), als nach d) in Gestalt sehr kleiner, dunkelgelber, lebhaft glitzernder Nadeln aus.

0.1296 g Substanz gaben: 0.0273 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 20.97%	21.06%

10. Pallado-Toluylendiamin-1,3,4-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2]_2\text{Br}_2$.

Wurde in gleicher Art und Weise dargestellt wie das entsprechende Chlorid und bildete hellbraune, glänzende Blättchen.

0.1991 g Substanz gaben: 0.0541 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 27.46%	27.17%

11. Pallado- β -Picolin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}]_2\text{Br}_2$.

Fällt, nach e) hergestellt, in feinen, gelben Blättchen aus.

0.0627 g Substanz gaben: 0.0152 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 23.62%	24.24%

12. Pallado-Lutidin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}]_2\text{Br}_2$.¹

Bildet, nach e) bereitet, sehr kleine, dunkler gelbe Blättchen,

0.1117 g Substanz gaben: 0.0253 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 22.20%	22.65%

¹ Ausgangsmaterial: Lutidin käuflich.

13. Pallado-Kollidin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}]_2\text{Br}_2$.¹

Wird ebenfalls zweckmäßig nach e) hergestellt und dabei in Gestalt winzig kleiner, dunkel goldgelber Blättchen gewonnen.

0.1274 g Substanz gaben: 0.0265 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 20.97%	20.81%

14. Pallado-Piperidin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{NH}]_2\text{Br}_2$.

Scheidet sich nach e) als gelber, kristallinischer Niederschlag ab.

0.1134 g Substanz gaben: 0.0280 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 24.43%	24.69%

15. Pallado-i-Chinolin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{N}]_2\text{Br}_2$.

Läßt sich am besten nach e) herstellen und bildet bräunliche, sehr feine Blättchen.

0.0822 g Substanz gaben: 0.0166 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$:	Gefunden:
Pd 20.34%	20.19%

C. Jodide.

Diese Verbindungen wurden ausschließlich nach dem oben unter e) angeführten Verfahren dargestellt.

1. Pallado-i-Propylamin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2]_2\text{J}_2$.

Stellt bräunlichgelbe Blättchen dar.

0.2130 g Substanz gaben: 0.0472 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}_2$:	Gefunden:
Pd 22.29%	22.16%

2. Pallado-n-Butylamin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2]_2\text{J}_2$.

Wurde in Form eines bräunlichgelben, mikrokristallinen Pulvers erhalten.

0.1562 g Substanz gaben: 0.0327 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{J}_2$:	Gefunden:
Pd 21.06%	20.93%

3. Pallado-i-Amylamin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2]_2\text{J}_2$.

Scheidet sich in Gestalt braungelber, außerordentlich feiner und dünner Blättchen ab.

0.1140 g Substanz gaben: 0.0236 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{J}_2$:	Gefunden:
Pd 19.95%	20.70%

¹ Ausgangsmaterial: Kollidin aus Aldehyd.

4. Pallado-Pyridin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{N}]_2\text{J}_2$.

Fällt als schweres, dunkelgelbes, mikrokristallinisches Pulver aus.

0.1219 g Substanz gaben: 0.0250 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{J}_2$:	Gefunden:
Pd 20.57 %	20.51 %

5. Pallado- α -Picolin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}]_2\text{J}_2$.

Bildet nach gründlichem Waschen mit Alkohol ein graugelbes, mikrokristallinisches Pulver.

0.0486 g Substanz gaben: 0.0099 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{J}_2$:	Gefunden:
Pd 19.52 %	20.78 %

6. Pallado- β -Picolin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}]_2\text{J}_2$.

Stellt, ebenfalls nach gründlichem Waschen mit Alkohol, bräunlichgelbe, undefinierbare, winzige Kriställchen dar.

0.0562 g Substanz gaben: 0.0115 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{J}_2$:	Gefunden:
Pd 19.52 %	20.46 %

7. Pallado-Lutidin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}]_2\text{J}_2$.¹

Wird in Form sehr dünner, tief braungelber Blättchen abgeschieden.

0.0964 g Substanz gaben: 0.0183 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}_2$:	Gefunden:
Pd 18.56 %	18.98 %

8. Pallado-Kollidin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}]_2\text{J}_2$.²

Konnte nur ziemlich schwer in Gestalt kleiner und dünner, tief braungelber Blättchen isoliert werden.

0.0990 g Substanz gaben: 0.0179 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{J}_2$:	Gefunden:
Pd 17.71 %	18.08 %

9. Pallado-Piperidin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{NH}]_2\text{J}_2$.

Stellte ein graues, mikrokristallinisches Pulver dar.

0.1144 g Substanz gaben: 0.0235 g Pd.	
Berechnet für $\text{PdC}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{J}_2$:	Gefunden:
Pd 20.10 %	20.54 %

¹ Ausgangsmaterial: Lutidin käuflich.

² Ausgangsmaterial: Kollidin aus Aldehyd.

D. Nitrate.**1. Pallado-Pyridin-Nitrat, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{N}]_2(\text{NO}_3)_2$.**

Läßt man die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Lösung der Palladiumbase im Exsikkator verdunsten, so scheidet sich eine goldgelbe kristallinische Masse aus.

0.0509 g Substanz gaben: 0.0141 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$:	Gefunden:
Pd 27.44 %	27.70 %

2. Pallado- α -Picolin-Nitrat, $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}]_2(\text{NO}_3)_2$.¹

Bildet, auf gleiche Weise bereitet, eine lebhaft goldgelbe, körnig kristallinische Masse.

0.0684 g Substanz gaben: 0.0173 g Pd.

Berechnet für $\text{PdC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$:	Gefunden:
Pd 25.60 %	25.29 %

¹ Auch das entsprechende β -Picolinderivat wurde in Gestalt lebhaft goldgelber körniger Kriställchen erhalten, doch reichte die Substanz nicht zur Analyse aus.

Stuttgart, Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Februar 1916.