

und analysenrein erhalten wurden. Das Salz ist ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, von dem es beim Erwärmen vollkommen zerlegt wird. Schmp. 199° .

0.2325 g Sbst.: 10.2 ccm N (23° , 740 mm).

$C_{19}H_{17}N.HCl$. Ber. N 4.74. Gef. N 4.81.

Die Base wurde vorerst als sehr dickflüssiges Oel erhalten, das noch der näheren Untersuchung harrt.

403. H. Erdmann und O. Makowka: Die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Acetylen.

[Vorläufige Mitth. a. d. Anorg.-Chem. Lab. der Kgl. Techn. Hochsch. zu Berlin.]

(Eingegangen am 17. Juni 1904.)

Eine soeben erschienene Veröffentlichung von Jannasch und Bettges¹⁾ veranlasst uns, aus einer grösseren Arbeit über die Verwendung des Acetylens in der qualitativen und quantitativen Analyse, welche wir demnächst abschliessen zu können hoffen, bereits heute eine kurze, speciell das Palladium betreffende Mittheilung zu machen.

So sehr wir jedes neue analytische Reagens mit Freude begrüßen und namentlich die Einführung des Hydrazins in die quantitative Analyse, wie sie durch die schönen Arbeiten von Jannasch und seinen Mitarbeitern vorgeschlagen und begründet worden ist, für eine überaus glückliche und fruchtbringende halten, so glauben wir doch nicht, dass dieses Reagens speciell für die Abscheidung und Bestimmung des Palladiums besondere Vorzüge besitzt, welche seine allgemeine Anwendung empfehlenswerth machen. Denn für jedes Metall suchen wir doch in erster Linie nach einem charakteristischen Fällungs- und Scheidungs-Mittel; ein solches ist aber das Hydrazin für das Palladium offenbar nicht. Das Hydrazin wirkt bei dem Jannasch'schen Verfahren in saurer Lösung nur durch seine Reduktionskraft, das Palladium ist aber nicht etwa wie das Rhodium oder auch das Gold vor seinen Begleitmetallen durch eine besonders leichte Reducirbarkeit ausgezeichnet. Daher stiessen Jannasch und Bettges bereits auf Schwierigkeiten, als sie ein kupferhaltiges Palladium in der angegebenen Weise analysirten. Der Niederschlag schloss bis zu andert-halb Procent Kupfer ein, und die Operation musste, damit man ein

¹⁾ Die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin, diese Berichte 37, 2210 [1904].

sicheres Resultat erhält, drei Mal wiederholt werden. Es liegt auf der Hand, dass diese Schwierigkeiten sich ausserordentlich erhöhen und voraussichtlich unüberwindlich werden würden, wenn man den Versuch machen wollte, das Palladium mit Hydrazin, statt von dem schwerer reducirbaren Kupfer, von jenen so überaus leicht reducirbaren Metallen zu scheiden, mit denen das Palladium doch gerade in der Natur vergesellschaftet vorkommt.

Alle diese Schwierigkeiten fallen sofort hinweg, wenn man sich zur Abscheidung des Palladiums jenes specifischen Fällungsmittels bedient, auf welches der Eine von uns bereits vor einigen Jahren kurz hingewiesen hat¹⁾. Wie damals bereits betont worden ist, verhält sich das Palladium dem Acetylen gegenüber ganz eigenartig, vollkommen anders nicht nur als die unedlen Metalle, sondern auch als das Platin, das Iridium, das Rhodium und das Gold. Schon in der Kälte fällt nämlich aus stark sauren Lösungen auf Zugabe von Acetylenwasser oder beim Einleiten von Acetylgas das Palladium in Form eines hellbraunen, flockigen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlages quantitativ aus. Der Niederschlag hat für die Analyse sehr angenehme Eigenschaften, er ist nicht explosiv und hinterlässt beim Glühen ohne Weiteres das Metall.

Wir verzichten heute in dieser vorläufigen Mittheilung auf eine ausführliche Wiedergabe unserer Beleganalysen, welche beweisen, dass die Abscheidung des Palladiums auf dem von uns eingeschlagenen Wege auch bei Gegenwart anderer Edelmetalle mit grosser Leichtigkeit gelingt. Nur einige Zahlen wollen wir anführen, um zu zeigen, dass die Gegenwart des Kupfers hier nicht im mindesten störend ist. Zur Analyse diente eine reine, verdünnte Palladiumchlorürlösung, deren Gehalt nach verschiedenen bekannten Methoden im Mittel gut übereinstimmender Analysen zu 0.01214 g Palladium im Cubikcentimeter festgestellt worden war, und eine Kupfersulfatlösung, für die auf gleiche Weise ein Gehalt von 0.002994 g Kupfer im Cubikcentimeter bestimmt war.

Analyse I: 10 ccm der Palladiumlösung, mit 30 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.05 versetzt, wurden im verschliessbaren Erlenmeyer-Kölbchen 15 Min. lang mit Acetylgas behandelt, der leicht filtrirbare Niederschlag abgesaugt, mit dem Filter feucht im Porzellantiegel unter schliesslicher Zugabe von etwas Ammoniumnitrat verglüht, einige Minuten im Wasserstoffstrome erhitzt und gewogen. Erhalten 0.1215 g Palladium oder 100.07 pCt. der Theorie.

Analyse II: 10 ccm Palladiumlösung und 25 ccm Kupfersulfatlösung wurden mit 30 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure gemischt, wie oben mit Acetylgas be-

¹⁾ Erdmann, Zeitschrift Acetylen in Wissenschaft und Industrie 1898, 166; Erdmann und Koethner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 53 [1898].

handelt und das beim Glühen hinterbleibende silberweisse Palladiummetall zur Wägung gebracht. Erhalten 0.1210 g Palladium oder 61.66 pCt. des verwendeten Metallgemisches; berechnet 61.86 pCt. Pd. Das Filtrat wurde mit 10 ccm Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.96 und 1 ccm einer 10-procentigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, noch 5 Minuten lang Acetylen eingeleitet, der rothe Kupferniederschlag abgesaugt und nach dem Abrauchen mit verdünnter Salpetersäure verglüht. Es hinterblieben 0.0935 g Kupferoxyd entsprechend 38.07 pCt. Cu; berechnet 38.14 pCt.

Das zur Wägung gebrachte Palladium erwies sich bei der Prüfung als völlig frei von Kupfer, das Kupferoxyd völlig frei von Palladium. Obwohl für diese zwei Metalle das Acetylen das charakteristische Fällungsreagens ist, lassen sich somit beide Metalle durch dieses selbe Reagens doch sehr bequem scheiden und neben einander bestimmen. Beide Fällungen sind ebenso exact und einfach, wie beispielsweise die Trennung des Kupfers vom Nickel mit Schwefelwasserstoff durch Fällung in saurer und ammoniakalischer Lösung. Dabei bedarf es keines besonderen Hinweises, dass das Arbeiten mit Acetylen natürlich viel angenehmer ist, als dasjenige mit dem äusserst giftigen und recht widerwärtigen Schwefelwasserstoffgase.

Wie aus obigem Beispiele bereits ersichtlich ist, weicht unser Verfahren zur Kupferabscheidung durch Acetylen erheblich ab von den älteren Vorschriften Söderbaum's¹⁾, der Acetylen auf Cuprisalze einwirken liess, wobei aber nur ziemlich langsam ein »Kupferacetylid« ausfällt. Durch die Verwendung von Hydroxylamin zur Entfärbung der ammoniakalischen Kupferlösungen und namentlich auch durch die Verwendung einer wässrigen Acetylenlösung als qualitatives Reagens wird die Reaction zu einer so bequemen und prägnanten, dass man sich ihrer in dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium unserer Hochschule allgemein mit besonderer Vorliebe bedient und bereits viele lästige Schwefelwasserstofffällungen auf diese Weise vermeidet. Wir werden demnächst an anderer Stelle eingehend über die Verwendung des Acetylens in der Analyse berichten, und bitten, uns das durch die vorliegende Mittheilung kurz skizzirte Gebiet noch auf einige Zeit zu überlassen.

Nachschrift: In einer nach Absendung dieser Mittheilung an die Redaction erschienenen neuen Veröffentlichung »über die Trennung des Palladiums in mineralsanrer Lösung durch Hydrazin«²⁾ weisen Jannasch und Rostosky wieder selbst auf die Schwierigkeiten hin, welche der Scheidung des Palladiums vom Kupfer nach der Hydrazinmethode im Wege stehen (Seite 2451), und kommen ferner zu dem Ergebniss, dass eine quantitative Trennung des Palladiums vom Quecksilber, vom Blei,

¹⁾ Diese Berichte 30, 760, 814, 902 [1897].

²⁾ Diese Berichte 37, 2441 [1904].

vom Wismuth, vom Silber sowie vom Platin auf diese Weise nicht gelingt. Wir erblicken darin eine weitere Bestätigung unserer im Vorstehenden begründeten Anschauung, dass für die Abscheidung des Palladiums die Acetylenmethode den Vorzug verdient. Der nabeliegende Einwand, dass das Acetylen als ein gasförmiges Reagens weniger bequem in der Anwendung sei, wird dadurch hinfällig, dass man es ebenso gut in Lösung anwenden kann¹⁾.

Charlottenburg, Juni 1904.

404. Carl Bülow und Constantin Sautermeister:
Ueber den *N*-Amido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonensäureester
als Muttersubstanz für die Darstellung von *N*-Bis-[Pyrrol-
derivaten].

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. Juni 1904.)

Im letzten Heft der Berichte hat G. Korschun²⁾ mitgetheilt, dass er durch Einwirkung von Hydrazin auf Diacetopropionsäureester als Hauptproduct den schon früher von Bülow³⁾ durch partielle Verseifung des entsprechenden Dicarbonsäureesters und Kohlensäure-Abspaltung gewonnenen 3,6-Dimethyl-4,5-dihydropyridazin-4-monocarbonensäureester dargestellt habe. Nebenbei erhielt er als zweites, neutrales Product eine zähe, halbdurchsichtige Masse, die sich nicht umkrystallisiren liess. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und nachfolgendes Ansäuern wurde aus ihm eine kleine Menge einer Säure abgeschieden, deren Schmelzpunkt über der Siedetemperatur der Schwefelsäure liegt. Die Natur dieser neuen Verbindung ist noch nicht aufgeklärt. Korschun vermuthet, dass sie sich ableite von dem *N*-Amido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-monocarbonensäureester. Sie könne aus diesem entstanden sein durch Einwirkung von salpetriger Säure oder aber durch weitere Condensation mit einem zweiten Molekül Diacetopropionsäureester.

¹⁾ Solche Acetylenlösungen sind auch sehr wohl versendbar und zur Bequemlichkeit derjenigen Laboratorien, welche keine Acetylenanlage besitzen, wird die Firma C. A. F. Kahlbaum eine concentrirte Acetylenlösung als analytisches Reagens vorrätig halten.

²⁾ G. Korschun, diese Berichte 37, 2183 [1904].

³⁾ Bülow, diese Berichte 35, 4313 [1902].