

Zusammenfassung:

1. Das Wismuth kann durch Natriumphosphat auch bei Gegenwart von Salzsäure quantitativ als Phosphat abgeschieden werden.
2. Das Cadmium ist am genauesten elektrolytisch abzuscheiden; das Sulfid ist daher in Salpetersäure zu lösen und zu elektrolysiren.
3. Das Quecksilber wird schnell und genau aus heißer, ammoniakalischer Lösung als Sulfid vollkommen frei von überschüssigem Schwefel abgeschieden.

Zum Schluss sollen, da der Eine von uns vorläufig verhindert ist, die Versuche über die Trennung von Blei und Wismuth aus salzsaurer Lösung fortzusetzen, noch einige kurze Bemerkungen hierüber angeschlossen werden. Bleiphosphat wird durch Natriumphosphat quantitativ aus neutraler Lösung abgeschieden. Die mikroskopische Untersuchung des Niederschlages zeigt jedoch, dass es aus mindestens drei verschiedenen Phosphaten besteht. Durch längeres Kochen gehen diese in tertiäres Bleiphosphat über. Dieses Verhalten zeichnet den Weg zur Trennung von Blei und Wismuth bei Gegenwart von Salzsäure vor. Man fällt zunächst mit Natriumphosphat beide Phosphate und entfernt dann durch Kochen mit 1-proc. Salpetersäure das Blei. Bekanntlich hat auch Sendhoff das bei Abwesenheit von Salzsäure gefällte Wismuthphosphat auf dieselbe Weise vom mitgerissenen Bleiphosphat befreit.

Ein zweiter Weg, der zweifellos zum Ziele führen wird, ist der, das Gemisch von Wismuthoxychlorid und Bleichlorid in einem Strom von Schwefelchlorür und Chlor auf 500° zu erhitzen. Das Wismuth geht bei 447° als Chlorid über, während das Bleichlorid zurückbleibt. Dieser Weg ist neuerdings von Matignon zur Trennung anderer ähnlicher Chloride benutzt worden.

Cambridge, Mass., 5. November 1905.

670. A. Gutbier und A. Krell: Zur Kenntniss des Palladiums.
(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 20. November 1905.)

Bei der Fortsetzung der Untersuchung über Derivate des Palladosammins¹⁾ fanden wir, dass die alkylirten Aniline und ihre Halogenhydrate den Palladohalogeniden gegenüber ein eigenümliches Verhalten zeigen.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2105 und 2107 [1905]. Z. anorg. Chem. 46, 23 [1905].

Während wir früher mittheilen konnten, dass bei der Einwirkung einer geringen Menge des Chlor- oder Bromhydrates der angewandten Base auf überschüssiges Pallado-Chlorid oder -Bromid Doppelsalze und bei der Umkehrung der Reaction Palladosamminderivate entstehen, zeigte es sich, dass dieser Fall nicht mehr eintritt, wenn die aromatischen Amine in der Seitenkette alkylirt sind.

Hier ist die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen derartig ausgeprägt, dass diese sowohl aus verd. Alkohol, als auch aus der entsprechenden verd. Halogenwasserstoffsäure prächtig krystallisirenden Substanzen nicht allein stets entstehen, wenn man die Componenten in irgend welcher Reihenfolge mit einander reagiren lässt, sondern auch bei der Einwirkung der freien Base oder einer alkoholischen Lösung derselben auf die Palladohalogenide gebildet werden¹⁾.

Bei den Versuchen, die entsprechenden Palladosamminderivate zu gewinnen, zeigte es sich, dass in diesen Fällen drei Reactionen zu dem gewünschten Ziele führen: man erhält hier diese Producte 1. durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung der entsprechenden Base auf neutrale, wässrige Lösungen von Chloro- oder Bromo-Palladiten, 2. durch Erhitzen der wässrigen Lösungen der von überschüssiger Säure befreiten Doppelsalze und 3. dadurch, dass man auf eine überschüssige Menge der in Alkohol gelösten Base geringe Mengen der Palladohalogenidlösung einwirken lässt²⁾.

Die hier zu beschreibenden Derivate des Palladosammins sind wieder durch helle leuchtende Farbe und durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, krystallisiren aber aus grossen Mengen verd. Alkohols sehr schön³⁾. Sie lösen sich spielend leicht in warmem, conc. Ammoniak auf und verwandeln sich dabei, indem Ammoniak an die Stelle der organischen Base tritt⁴⁾, in Palladosammin-Chlorid resp. -Bromid.

Sämtliche Producte wurden lufttrocken analysirt.

Experimenteller Theil.

A. Doppelsalze.

Palladochlorid-Methylanilinchlorhydrat,



wird in prächtigen, breiten, braun gefärbten Nadeln erhalten, wenn man den durch Vermischen der Componenten gewonnenen Niederschlag

¹⁾ Doppelsalze mit Dimethylanilin konnten bisher nicht erhalten werden.

²⁾ Es gelang nicht, Palladosamminderivate des Diäthylanilins rein darzustellen.

³⁾ Eine ausführliche Beschreibung wird man in der Dissertation von A. Krell finden. ⁴⁾ Vergl. die früheren Mittheilungen.

aus verdünnter Salzsäure (I.) oder das durch Einwirkung von Methyl-anilin auf Palladochloridlösung gebildete Product aus verdünntem Alkohol umkristallisiert (II.)¹⁾.

I. 0.1170 g Sbst.: 0.0270 g Pd. — 0.2138 g Sbst.: 0.0491 g Pd. —
II. 0.1085 g Sbst.: 0.0248 g Pd. — 0.2724 g Sbst.: 0.0633 g Pd. — 0.1493 g
Sbst.: 0.0344 g Pd. — 0.4082 g Sbst.: 0.0948 g Pd. — 0.2360 g Sbst.:
0.0552 g Pd. — 0.1604 g Sbst.: 0.0364 g Pd. — 0.1070 g Sbst.: 0.0246 g
Pd. — 0.2190 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 752 mm).



Gef. Pd I. 23.07, 22.96, II. 22.86, 23.23, 23.04, 23.22, 23.39, 22.70, 23.00.
Ber. N 6.04. Gef. N 6.06.

Palladobromid-Methylanilinbromhydrat,
 $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HBr}$,

kristallisiert in rothbraun gefärbten Nadeln (I.) und Blättchen (II.).

I. 0.1371 g Sbst.: 0.0224 g Pd. — 0.1279 g Sbst.: 0.0209 g Pd. —
II. 0.2594 g Sbst.: 0.0416 g Pd. — 0.2770 g Sbst.: 0.0456 g Pd.

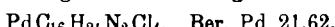


Gef. Pd I. 16.34, 16.35, II. 16.04, 16.46.

Palladochlorid-Aethylanilinchlorhydrat,
 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$,

wird theils in prächtigen, braun gefärbten Nadeln (I.), theils in grossen, braun gefärbten Blättchen erhalten (II.).

I. 0.1232 g Sbst.: 0.0265 g Pd. — 0.1077 g Sbst.: 0.0331 g Pd. —
II. 0.1682 g Sbst.: 0.0353 g Pd. — 0.2070 g Sbst.: 0.0412 g Pd.



Gef. Pd I. 21.51, 21.45, II. 21.29, 21.35.

Palladobromid-Aethylanilinbromhydrat,
 $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HBr}$,

bildet prächtig ausgebildete, braun gefärbte Nadeln (I.), bezw. ebenso gefärbte, pyramidenförmig auf einander gelagerte Krystalle (II.).

I. 0.1928 g Sbst.: 0.0306 g Pd. — 0.1030 g Sbst.: 0.0162 g Pd. —
II. 0.1026 g Sbst.: 0.0164 g Pd. — 0.2092 g Sbst.: 0.0335 g Pd. — 0.1232 g
Sbst.: 0.0196 g Pd.



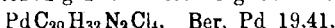
Gef. Pd I. 15.91, 15.73, II. 15.98, 16.01, 15.90.

¹⁾ Im Folgenden wird mit I. das durch Einwirkung der Componenten auf einander erhaltene, aus der entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoff-säure umkristallisierte, mit II. das durch Einwirkung der Base auf die Lösung des Palladohalogenides entstehende, aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Doppel-salz bezeichnet werden.

Palladochlorid-Diäthylanilinchlorhydrat,
 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \cdot \text{HCl}$,

krystallisiert in dunkelbraun gefärbten Spiessen (I.) oder in dunkelgelb-braun gefärbten Nadeln (II.).

I. 0.1357 g Sbst.: 0.0259 g Pd. — 0.1246 g Sbst.: 0.0240 g Pd. —
 II. 0.1082 g Sbst.: 0.0214 g Pd. — 0.1275 g Sbst.: 0.0248 g Pd.



Gef. Pd I. 19.09, 19.26, II. 19.77, 19.45.

Palladobromid-Diäthylanilinbromhydrat,
 $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \cdot \text{HBr}$.

grosse, rothbraun gefärbte Nadeln (I.) bzw. Nadeln und Blättchen (II.).

I. 0.1087 g Sbst.: 0.0157 g Pd. — 0.1398 g Sbst.: 0.0199 g Pd. —
 II. 0.1097 g Sbst.: 0.0162 g Pd. — 0.1720 g Sbst.: 0.0254 g Pd.



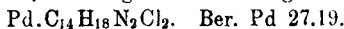
Gef. Pd I. 14.45, 14.23, II. 14.77, 14.76.

B. Palladosamminderivate.

Pallado-(di-)phenylmethylaminchlorid,
 $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH}_3]_2\text{Cl}_2$,

wird in goldgelb gefärbten, mikrokristallinischen Nadeln erhalten, wenn man a) den durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Methylanilin auf neutrale, wässrige Chloropalladitlösung entstehenden Niederschlag, oder b) das beim Kochen des Doppelsalzes mit Wasser entstehende Product, oder c) den Niederschlag, welchen Palladochloridlösung in überschüssigem, in Alkohol gelöstem Methylanilin hervorruft, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert¹⁾.

a) 0.1029 g Sbst.: 0.0280 g Pd. — 0.0770 g Sbst.: 0.0210 g Pd. — 0.2300 g Sbst.: 0.0621 g Pd. — b) 0.2730 g Sbst.: 0.0745 g Pd. — 0.1318 g Sbst.: 0.0360 g Pd. — c) 0.1844 g Sbst.: 0.0508 g Pd.



Gef. Pd a) 27.21, 27.27, 27.00, b) 27.28, 27.31, c) 27.54.

Aus der farblosen, ammoniakalischen Lösung des Productes fällt nach energischem Kochen der Flüssigkeit concentrirte Salzsäure Palladosammin-chlorid.

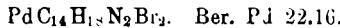
0.1039 g Sbst.: 0.0520 g Pd. — 0.1520 g Sbst.: 0.0766 g Pd.
 $\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2. \text{ Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.04, 50.40.}$

Pallado-(di-)phenylmethylaminbromid,
 $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH}_3]_2\text{Br}_2$,

bildet gelbroth gefärbte Blättchen.

¹⁾ Im Folgenden werden unter a), b) und c) die nach den oben genannten Methoden in entsprechender Weise gewonnenen Producte verstanden werden.

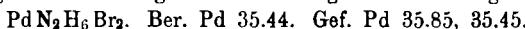
a) 0.1358 g Sbst.: 0.0300 g Pd. — 0.1001 g Sbst.: 0.0222 g Pd. —
 b) 0.1262 g Sbst.: 0.0274 g Pd. — 0.0797 g Sbst.: 0.0173 g Pd. — c) 0.1275 g
 Sbst.: 0.0285 g Pd. — 0.1148 g Sbst.: 0.0254 g Pd. — 0.1308 g Sbst.:
 0.0289 g Pd.



Gef. Pd a) 22.09, 22.18, b) 21.71, 21.70, c) 22.35, 22.12, 22.10.

Kocht man das Product mit Ammoniak, so verwandelt es sich in Palladosamminbromid.

0.2036 g Sbst.: 0.0730 g Pd. — 0.1021 g Sbst.: 0.0362 g Pd.



Pallado-(di-)phenyläthylaminchlorid,
 $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.C}_2\text{H}_5]_2\text{Cl}_2,$

ausserordentlich schwer löslicher, gelb gefärbter Niederschlag.

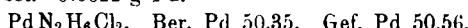
a) 0.1319 g Sbst.: 0.0330 g Pd. — 0.2060 g Sbst.: 0.0525 g Pd. —
 b) 0.1600 g Sbst.: 0.0408 g Pd. — c) 0.2916 g Sbst.: 0.0744 g Pd.



Gef. » a) 25.02, 25.49, b) 25.50, c) 25.51.

Beim Kochen mit Ammoniak liefert das Product Palladosamminchlorid.

0.1230 g Sbst.: 0.0622 g Pd.



Pallado-(di-)phenyläthylaminbromid,
 $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.C}_2\text{H}_5]_2\text{Br}_2,$

krystallisiert aus viel verdünntem Alkohol in dunkelgelb gefärbten, grünschimmernden Blättchen.

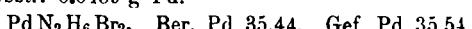
a) 0.1111 g Sbst.: 0.0234 g Pd. — 0.0517 g Sbst.: 0.0110 g Pd. —
 b) 0.1393 g Sbst.: 0.0293 g Pd. — c) 0.1682 g Sbst.: 0.0354 g Pd. — 0.0889 g
 Sbst.: 0.0187 g Pd.



Gef. » a) 21.06, 21.28, b) 21.04, c) 21.10, 21.02.

Aus der erhitzten, farblosen Lösung des Productes in Ammoniak scheidet concentrirte Bromwasserstoffsäure Palladosamminbromid aus:

0.1235 g Sbst.: 0.0439 g Pd.



Hrn. H. Mehler danken wir herzlichst für die Ausführung einer grösseren Anzahl von Analysen.