

zunächst an der Luft und schliesslich im Wasserstoffstrom. Aus dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate wird in bekannter Weise Stannihydroxyd zur Abscheidung und als Zinndioxyd zur Wägung gebracht.

Mit Hilfe dieses Verfahrens hat C. Fellner u. a. die in Tabelle II zusammengestellten Resultate erhalten.

Zur Trennung von Palladium und Zinn durch elektrolytische Abscheidung des Palladiums.

Nach Versuchen von **C. Fellner** und **R. Emslander**

mitgeteilt von

A. Gutbier.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

So befriedigend im allgemeinen die in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Resultate bei der von C. Fellner ausgearbeiteten Trennung von Palladium und Zinn mittels Dimethylglyoxims waren, habe ich doch, namentlich im Hinblick auf die wertvolle Arbeit von Lothar Wöhler und A. Spengel¹⁾, gehofft, dass die Elektrolyse uns noch schneller genaue Ergebnisse zu liefern imstande sein würde. Ich habe daher die Herren C. Fellner und R. Emslander gebeten, einer solchen Trennungsmethode ihre Aufmerksamkeit zu widmen, und kann aus der von meinen Mitarbeitern selbständig durchgeführten Untersuchung den folgenden kurzen Auszug geben.

Lothar Wöhler und A. Spengel kamen bei ihren Versuchen über die Trennung von Platin und Zinn zu der Erkenntnis, dass die einfachste und sicherste Trennung in der Abscheidung der Zinnsäure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure mit nachfolgender elektrolytischer Fällung des Platins in der klaren Lösung über dem Niederschlag der Zinnsäure besteht. «Wendet man zur hydrolytischen Fällung aber Natriumsulfat statt Schwefelsäure an, so ist die Zinnsäure nicht leicht platinfrei zu erhalten, während zugleich merkwürdigerweise das Platin bei der Elektrolyse viel leichter von der Elektrode abblättert. Nach der elektrolytischen Abscheidung von Platin lässt sich dann durch Zusatz von Ammonnitrat die Zinnsäure zusammenflocken und dadurch filtrierbar gestalten. Während der Elektrolyse darf ein Aufrühren des

¹⁾ Diese Zeitschrift 50, 167 (1911).

Niederschlag nicht stattfinden, um ein kathodisches Absetzen von Zinn zu vermeiden, erst am Schluss muss zur völligen Abscheidung zeitweilig umgerührt werden. Aus diesem Grunde kann auch die elektrolytische Schnellmethode unter Rühren nicht für die Fällung angewendet werden, zumal Platin dabei 10 Volt Klemmspannung erfordert.¹⁾ Die elektrolytische Trennung von Platin und Zinn durch Spannungsdifferenzierung erwies sich bisher als unmöglich. Schon bei 0,4 Volt und $ND_{100} = 0,08$ Ampère war das Platin schwarzmoßig, erst nach 24 Stunden war seine Abscheidung vollendet, konnte also die Elektrolyse unterbrochen werden, da die Abscheidung des Platins durch die Gegenwart von unvermeidlichem Chlorion nach Sand²⁾ sehr verzögert wird. Das Gewicht zeigte trotz der langen Dauer infolge der geringen Stromstärke eine reichliche Mitfällung von Zinn. Aus dem Komplex mit Schwefelammon und alkalischem Cyankali aber fallen beide Metalle aus.«

Wie sich aus dem folgenden ergibt, liegen beim Palladium die Verhältnisse weit günstiger als beim Platin, so dass man sich der Schnell-Elektrolyse, sehr hohe Tourenzahl des Rührers vorausgesetzt, bedienen konnte. Eine direkte elektrolytische Trennung von Palladium und Zinn gelang aber, wie gleich jetzt schon betont werden möge, meinen Mitarbeitern ebenfalls nicht in befriedigendem Maße, so dass ich auf die Wiedergabe dieser Versuchsreihe verzichten kann.

Es ist das Verdienst von R. Amberg³⁾, genau die Bedingungen festgelegt zu haben, unter denen sich Palladium aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch zur Abscheidung bringen lässt. Aus seiner Arbeit ergibt sich, dass die Fällung von etwa 0,3 g Palladium ohne Bewegung des Elektrolyten 24 Stunden und darüber erfordert, während es sich in gleicher Menge bei Elektrolytbewegung innerhalb 4 Stunden vollständig ausscheiden lässt. Als wesentliches Kennzeichen für den Verlauf der Ausfällung ist der Gang des Voltmeters zu beobachten. Die zwischen den Elektroden herrschende Potentialdifferenz darf ungefähr 1,25 Volt nicht überschreiten, da oberhalb dieser Spannung Wasserstoff in kleinen Bläschen entwickelt wird und das Metall schwammig auszuschneiden

1) Smith-Stähler, Elektroanalytische Methoden, 4. Aufl., S. 151 (1908).

2) Ref. Zeitschrift f. Elektrochemie **16**, 834 (1910).

3) Zeitschrift f. Elektrochemie **10**, 386, 853 (1904); Liebig's Annalen **341**, 235 (1905). Vergl. auch A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden 1908, S. 126.

vermag. Die elektrolytische Abscheidung des Palladiums ist also mit einer Metalltrennung, nämlich der des Palladiums vom Wasserstoff, gleichbedeutend. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Resultate sind derartig genau, dass R. Amberg, sowie A. Gutbier, A. Kreil und M. Woernle¹⁾ das Verfahren zur Bestimmung des Atomgewichts von Palladium erfolgreich benutzen konnten.

Zu befürchten war allerdings, dass, wie das Lothar Wöhler und A. Sprengel bei ihren mit Platin angestellten Versuchen beobachtet hatten, auch bei der schnellelektrolytischen Bestimmung des Palladiums Zinn kathodisch mit niedergeschlagen werden könnte. Aber die diesbezüglichen Versuche von C. Fellner lehrten, dass diese Gefahr verhindert, beziehungsweise die kathodische Abscheidung von Zinn auf ein analytisch nicht nachweisbares Minimum reduziert werden kann, wenn man 1) für eine sehr hohe Umdrehungszahl des Rührers — er arbeitete mit durchschnittlich 2400 Touren in der Minute — sorgt, und wenn man 2) die Bildung der Zinnsäure so vornimmt, dass man die Lösung der Metalle in die Schwefelsäure einfließen lässt und nicht umgekehrt verfährt. Infolgedessen stand nichts im Wege, die Arbeitsmethoden von Lothar Wöhler und A. Spengel einerseits und die von R. Amberg andererseits mit einander zu vereinigen und zur Trennung des Palladiums von Zinn den folgenden Weg einzuschlagen.

Man vermischt in einem geräumigen Becherglase bei Siedehitze 500 *ccm* Wasser mit 25 *ccm* $\frac{2}{1}$ n-Schwefelsäure und dann unter Umrühren langsam mit der Lösung der beiden Metalle. Nachdem man das Reaktionsgemisch längere Zeit ruhig hat stehen lassen, erwärmt man auf etwa 65°, hält diese Temperatur weiterhin konstant und beginnt die Elektrolyse mit 1,25 Volt und 0,25 Ampère. Als Kathode wird ein halbkreisförmig gebogenes Winkler'sches Platindrahtnetz, als Anode eine Platinspirale benutzt. Der schraubenförmige Glasrührer bewegt sich zwischen den Elektroden mit einer Geschwindigkeit von 2400 Umdrehungen in der Minute. Im Übrigen hält man sich genau an die Vorschriften von R. Amberg. Nach beendigter Elektrolyse wird die Flüssigkeit unter Zusatz von Ammoniumnitrat gekocht und der nun filtrierbare Niederschlag in bekannter Weise in Zinndioxyd übergeführt, das immer rein weiss erhalten wurde, dessen Menge aber von der berechneten bedauerlicherweise immer mehr abwich, als es bei

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie [2] **79**, 235 (1909); diese Zeitschrift **49**, 289. 523 (1910).

der Sorgfalt, mit der diese Bestimmungen ausgeführt wurden, zu erwarten stand. Diese Differenzen können, wie es scheint, nur auf Verluste zurückgeführt werden, die durch den kolloiden Charakter der Zinnsäuren ¹⁾ bedingt sind, indem infolge der Art, in der bei diesen Versuchen die Zersetzung der Metalllösungen vorgenommen wurde, sehr beständige, auch durch lange Zeit fortgesetztes Kochen mit Ammoniumnitrat nicht vollständig zerstörbare disperse Systeme entstehen. Denn dass das Palladium selbst als frei von Zinn befunden wurde, ist schon betont worden.

Erhalten wurden nach diesem Verfahren unter anderem die folgenden Resultate:

Tabelle I.

Angewandt		Gefunden	
<i>g</i> Pd	<i>g</i> Sn	<i>g</i> Pd	<i>g</i> Sn
0,1907	—	0,1904	—
0,0254	0,0357	0,0255	0,0350
0,0635	0,0299	0,0635	0,0293
0,1271	0,0598	0,1270	0,0592

Um besser stimmende Zahlen für Zinn zu erhalten, wurde auch eine Versuchsreihe für die vorliegende Trennung in ammoniakalischer Lösung durchgearbeitet.

Auf meine Veranlassung sind schon früher ²⁾ Versuche über die elektrolytische Abscheidung von Palladium aus ammoniakalischer Lösung angestellt worden, die den Zwecken einer erneuten Atomgewichtsbestimmung dienen sollten, aber aus äusseren Gründen abgebrochen werden mussten. Ferner hat Julia Langness ³⁾ ebenfalls über dieses Problem gearbeitet. Da mir diese Arbeit im Original leider nicht zugänglich ist, muss ich mich auf das Referat in A. Fischers ⁴⁾ Buch beziehen: «Julia Langness reduziert 0,26—0,54 *g* Palladium aus ammoniakalischer Lösung in 3—5 Minuten unter Anwendung einer Platinschale als Kathode und einer dazu konzentrischen Korbanode. Die Stromstärke beträgt 10—20 Ampère, die Spannung 15—17 Volt und das Volumen des

¹⁾ Vergl. hierzu die interessanten Arbeiten von Werner Mecklenburg, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **84**, 121 (1913).

²⁾ Journal f. prakt. Chemie [2] **79**, 466 (1909).

³⁾ Journ. of the American Chemical Society **29**, 459 (1907).

⁴⁾ l. c., S. 127.

Elektrolyten 60 *ccm* mit einem Gehalt von 20 *ccm* Ammoniak. Die Niederschläge sind nach ihrer Aussage «grau und schwammig, jedoch vollständig festhaftend». Obwohl die von Langness angeführten Resultate gut sind, kann bei der angegebenen Beschaffenheit des Metalls der Elektrolyt kaum empfohlen werden. Nach Amberg soll die ammoniakalische Lösung selbst bei kleiner Stromstärke schwammiges Metall liefern.«

Dass die Angabe von R. Amberg auf einem Irrtum beruht, habe ich früher schon mit A. Krell gefunden, und auch Edgar F. Smith¹⁾ berichtet: «Die Niederschläge hatten nahezu das Aussehen von Platin. Die letztere Arbeitsweise ist besonders bei Palladium zufriedenstellend.»

C. Fellner und R. Emslander arbeiteten unter Verwendung der oben beschriebenen Apparatur bei der Trennung so, dass sie die Lösung der beiden Metalle langsam und unter lebhaftem Rühren in überschüssiges Ammoniak eintropfen liessen und das Gemisch unter Rühren zum beginnenden Sieden erhitzen, um eine vollständige Lösung des Palladodiamminchlorids zum Palladotetramminchlorid zu bewerkstelligen. Sie kühlten dann auf 60° ab, behielten diese Temperatur bei und elektrolysierten unter zeitweiligem Ersatze des verdampfenden Ammoniaks unter kräftigem Rühren — der Rührer machte wieder 2400 Umdrehungen in der Minute — mit mindestens 2 Volt bei 0,2 Ampère. Die Spannung von 2 Volt ist nach den Erfahrungen meiner Mitarbeiter nötig, um die Zersetzungsgeschwindigkeit des Komplexes auf das erwünschte Maß zu bringen. Infolge der grossen Rührgeschwindigkeit werden die kathodisch entwickelten Wasserstoffbläschen sogleich abgeschleudert, und das Palladium wird tatsächlich als fest haftender, dem Platin ähnlicher Niederschlag zur Abscheidung gebracht. Die Zinnsäure wurde nach beendigter Elektrolyse in oben beschriebener Weise zur Wägung gebracht. Das erhaltene Zinndioxyd war wieder rein weiss, und die Bestimmungen lieferten für Zinn, wenn auch nicht ganz befriedigende, so doch weitaus günstigere Zahlen, als nach dem ersten Verfahren gewonnen wurden.

1) l. c., S. 155.

Unter anderem waren folgende Ergebnisse zu verzeichnen:

Tabelle II.

Angewandt:		Gefunden:	
<i>g</i> Pd	<i>g</i> Sn	<i>g</i> Pd	<i>g</i> Sn
0,1272	—	0,1265	—
0,0934	—	0,0938	—
0,0552	0,0749	0,0549	0,0755
0,0552	0,0749	0,0557	0,0758
0,1186	0,0845	0,1180	0,0840

Im Anschluss an diese Untersuchung hat C. Fellner auch noch die Spannung zu ermitteln versucht, bei der das elektrolytisch abgeschiedene Palladium infolge der zu stark werdenden Wasserstoffentwicklung nicht mehr als fest haftendes Produkt erhalten wird.

In schwefelsaurer Lösung wurde bei 18° und einer Zahl von 2400 Umdrehungen des Rührers folgendes beobachtet:

Tabelle III.

Ampère	Volt	Verhalten des Pd
0,27	1,9	haftet fest.
0,34	2,5	" "
0,41	3,0	" "
0,69	3,6	blättert in geringer Menge ab.
0,75	4,0	blättert stark ab.

In ammoniakalischer Lösung wurde dagegen bei 65° und einer Rührgeschwindigkeit von 2400 Umdrehungen unter allen den folgenden Bedingungen von Stromstärke und Spannung:

Ampère 0,14 0,16 0,2 0,35 0,49 0,63 0,78 0,80 1,10 1,24

Volt 1,2 1,4 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5 5,0 5,5

Ampère 1,39 1,50 1,65.

Volt 6,0 6,5 7,0

an der Elektrode durchaus fest haftendes Palladium erhalten.