Über das Atomgewicht des Palladiums.

Von Paul Haas.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Einleitung.

Obwohl in letzter Zeit, wie wir später sehen werden, mehrere Neubestimmungen des Atomgewichts von Palladium ausgeführt worden sind, ist diese wichtige Konstante bisher doch noch nicht mit genügender Sicherheit festgelegt.

Die nachfolgende Experimentaluntersuchung stellt sich die Aufgabe, zur exakten Ermittlung dieser Konstante beizutragen.

Ehe ich auf die Beschreibung meiner Versuche eingehe, möchte ich die wichtigsten Methoden erwähnen, vermittels welcher das Palladium aus dem Platinerze rein erhalten werden kann.

v. Schneider[1]) empfiehlt folgendes Verfahren. Die Lösung der Platinmetalle in Königswasser wird längere Zeit mit einem bedeutenden Überschuß von Ätznatron gekocht, wodurch alle höheren Chloride der Platinmetalle mit Ausnahme des Platins selbst in niedere Chloride übergeführt werden. Man säuert mit Salzsäure an, fällt mit Salmiak den größten Teil des Platins aus, und scheidet aus dem siedendheißen Filtrat die übrigen Platinmetalle durch Einstellen eines Kupferblechs ab. Nachdem man durch Behandeln mit Salpetersäure aus dem Metallpulver Palladium und Kupfer gelöst hat, wird das erstere durch Schütteln mit Quecksilber aus der Lösung entfernt.

Bunsen[2]) verfährt auf folgende Weise. Die durch Eisen niedergeschlagenen Platinmetalle glüht er mit Chlorammonium im hessischen Tiegel und dampft dann das Produkt mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte roher Salpetersäure bis zur Syrupkonsistenz ein; aus der Lösung, die Platin als Chlorid, Palladium als Chlorür enthält, fällt er Kaliumhexachoroplatineat. In das Filtrat leitet er Chlor bis zur Sättigung

---

[1]) Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 264.

[2]) Lieb. Ann. **146** (1868), 265.

ein, wodurch das Palladium als zinnoberroter Niederschlag abgeschieden wird, der noch mit geringen Mengen von Platin-, Rhodium- und Iridiumdoppelsalz gemengt ist, daher in in siedendem Wasser gelöst, mit Oxalsäure eingedampft und wieder mit Chlorkaliumlösung aufgenommen wird, wobei fast reines Platinsalz zurückbleibt. Aus dem braunen Filtrat kristallisiert zunächst Kaliumtetrachlorpalladoat; der größte Teil des Palladiums bleibt in Lösung und wird nach Entfernung von kleinen Mengen Eisen und Kupfer mittels Natronlauge durch vorsichtige Fällung mit Jodkalium als schwarzes Palladojodid niedergeschlagen. Der Niederschlag hinterläßt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom grauschwarzen, reinen Palladiumschwamm.

Roeßler[1]) fällt aus der mit Chlor gesättigten Lösung der Metalle Platin und Palladium gemeinschaftlich durch Kaliumchlorid aus. Nach Reduktion der Chlorosalze im Wasserstoffstrom wird durch Auswaschen mit Wasser das Chlorkalium entfernt und aus der Lösung in Königswasser das Palladium durch Quecksilbercyanid als Cyanür gefällt. Größere Mengen der Chlorosalze werden durch Glühen bei Luftabschluß zersetzt, die Rückstände in Wasser gelöst und die Metalle durch Zink gefällt; bei der Behandlung mit Salpetersäure geht Palladium in Lösung.

Eine ziemlich einfache Methode zur Reingewinnung des Palladiums schlug Wilm[2]) vor. Das Platin wird aus der Lösung durch Kaliumchlorid gefällt, das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak gekocht und nach nochmaligem Filtrieren mit Salzsäure gesättigt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Niederschlag ab, der entweder — wenn rein gelb — aus fast reinem Palladosamminchloridbesteht, oder — wenn schmutzig gelb — noch durch geringeMengen von Rhodium verunreinigt ist. Durch wiederholtes Behandeln des Niederschlages mit Ammoniak und Salzsäure erhält man außerordentlich reines Palladosamminchlorid, das, im Wasserstoffstrom geglüht, reines Palladium hinterläßt.

Henri Sainte-Claire Deville und H. Debray[3]) stellten

[1]) Roeßler. W. J. 1866, 175.

[2]) Wilm. Ber. 1880, 1198; 1881, 629; 1882, 241.

[3]) Du Platine et des Métaux qui l'accompagnent. Ann. Chim. Phys. [3] 56 (1859), 385.

das Palladium folgendermaßen rein dar. Zunächst werden Osmium und Iridium mit Silber entfernt und dann aus der Lösung Platin und Iridium als Ammoniumchlorosalze gefällt. Das eingedampfte Filtrat, das noch Palladium, Rhodium, Gold, Eisen und Kupfer enthält, wird mit Schwefelammonium und Schwefelblumen behandelt und nach dem Eintrocknen in reduzierender Atmosphäre geglüht, wobei die Edelmetalle als solche, Kupfer und Eisen dagegen als Schwefelverbindungen erhalten werden.

Palladium, Kupfer und Eisen werden in konzentrierter Salpetersäure bei 70° gelöst. Beim Glühen des Rückstandes der eingedampften Lösung erhält man die Oxyde, aus denen sich Kupfer und Eisen mit Salzsäure extrahieren lassen, während das Palladium zurückbleibt.

Cox[1]) veröffentlichte ein Verfahren, um Palladium aus dem palladiumhaltigen Golde zu isolieren. Man schmilzt den brasilianischen Goldstaub mit dem gleichen Gewichte Silber und etwas Kaliumnitrat zusammen, gießt die erhaltene Legierung in Stangen und schmilzt sie noch einmal im Graphittiegel mit dem gleichen Gewichte Silber unter Umrühren zusammen; hierauf wird die Legierung durch Granulieren zerteilt und die feinen Metallkörner werden mit verdünnter Salpetersäure in einer Porzellanschale erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Gold bleibt zurück, während aus der salpetersauren Lösung Silber mit Kochsalz und Palladium nebst Kupfer und Blei durch Zink gefällt wird. Hierauf wird das schwarze Pulver wieder in Salpetersäure gelöst und das Palladium aus dieser Lösung durch wiederholtes Übersättigen mit Ammoniak und Salzsäure als Palladosamminchlorid ausgeschieden.

F. Mylius und R. Dietz behaupteten mit Recht noch im Jahre 1898, daß die Verwendung der Platinmetalle zu wissenschaftlichen Zwecken durch die Unreinheit der käuflichen Präparate wesentlich erschwert sei, welche eine weitere, sehr zeitraubende Reinigung im Laboratorium notwendig mache. Dem entgegen möchte ich darauf hinweisen, daß das zu unseren Versuchen dienende Palladium sich durch größte Reinheit auszeichnet, daß aber auch die übrigen Platinmetalle, Iridium, Rhodium,

---

[1]) Cox. Phil. Mag. 23, 16; Dammer, Anorgan. Chemie 3, 875.

[2]) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. S. 102. Dorpat 1854.

Ruthenium und Osmium für besondere Zwecke jetzt in höchster Reinheit von der Technik geliefert werden.

Leider ist es nicht möglich, die Reindarstellung des uns überlassenen Materials zu schildern, da uns die Firma W. C. Heräus in Hanau, der wir das eigens zu dem Zwecke einer Atomgewichtsbestimmung hergestellte Palladium verdanken, mitteilte, daß sie die Reindarstellung der Platinmetalle als Fabrikgeheimnis betrachte.

Geschichtliches.

Die ersten Versuche, das Atomgewicht des Palladiums zu bestimmen, stellte Berzelius[1]) an, der aus dem Verhältnis Pd : S im Jahre 1813 die Zahl 113,8 und im Jahre 1826 das Atomgewicht 114,3 ermittelte.

Aus dem Verhältnis Pd : $HgCl_2$ fand er im Jahre 1813 die Zahl 112,6.

Einige Jahre später erneuerte er seine Versuche durch die Reduktion des Kaliumtetrachloropalladoats mit Wasserstoff und berechnete das Atomgewicht aus dem Gehalt des Salzes an Metall und an Chlorkalium zu 106,5.

Die nächste Neubestimmung wurde erst 61 Jahre später von E. H. Keiser[2]) ausgeführt. Keiser reduzierte das reine, gelbe Palladosamminchlorid im Wasserstoffstrom, verflüchtigte das Chlorammonium durch stärkeres Erhitzen und ersetzte nach Erniedrigung der Temperatur das Wasserstoffgas durch einen trockenen Luftstrom bis zum vollständigen Erkalten. Das auf diese Weise reduzierte Palladium ergab das Atomgewicht 106,54. Da die Verfasser die Temperatur, bei der sie die Umwechslung des Wasserstoffs mit dem trockenen Luftstrom vornahmen, nicht genau angeben, so läßt sich kritisch über ihre Versuche nur wenig sagen; immerhin wäre es denkbar, daß diese Versuchsanordnung größere Fehlerquellen in sich einschließt, als sie dem Fernerstehenden direkt auffallen möchten.

Drei Jahre später haben G. H. Bailey und Th. Lamb[3])

---

[1]) Berzelius. Pogg. Ann. 13 (1828), 45.

[2]) E. H. Keiser. Amer. Chem. J. 11 (1889), 398 und Chem. News 59 (1889), 262.

[3]) G. H. Bailey und Th. Lamb. J. chem. Soc. 61 (1892), 745 und Chem. News. 66 (1892), 35.

ebenfalls Palladosamminchlorid zu Metall reduziert, nachdem sie gefunden hatten, daß sowohl Palladocyanid als auch Kaliumtetrachloropalladoat und andere Verbindungen für Atomgewichtsbestimmungen unbrauchbar sind. Sie stellten zum Zwecke ihrer Bestimmung das im Wasserstoffstrom reduzierte Metall mit dem Schiffchen in ein Porzellanrohr, welches evakuiert und dann in einem Holzkohlenofen auf Rotglut erhitzt wurde; die Gase, die sich in dem Rohr entwickelten, wurden mit einer Pumpe abgesaugt. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate wichen für eine Atomgewichtsbestimmung zu stark voneinander ab und ergaben als Mittel den Wert 105,731.

Noch im gleichen Jahre publizierten Harry F. Keller und F. Smith[1]) eine Neubestimmung, in der sie mit Hilfe einer elektrolytischen Bestimmungsmethode den Palladiumgehalt im Palladosamminchlorid ermittelten; das Mittel aus ihren Versuchen ist 107,191.

A. Joly und E. Leidié[2]) erhielten im Jahre 1893 durch Elektrolyse der Kaliumtetrachloropalladoats als Mittelwert von nur vier Versuchen die Zahl 105,709 als vorläufiges Ergebnis.

Edward H. Keiser und Mary B. Breed[3]) wiederholten im Jahre 1894 durch Reduktion des Palladosamminchlorids Keisers frühere Bestimmungen mit der größten Sorgfalt und erhielten im Mittel von fünf Analysen fast genau den früheren Wert, nämlich 106,518.

Willet Lepley Hardin[4]) analysierte im Jahre 1899 das Pallado-di-Anilin-Chlorid, bezw. -Bromid und das Ammoniumtetrabromopalladoat und erhielt im Mittel von 16 Versuchen den hohen Wert 107,014.

Bevor ich nun des näheren auf die in allerneuester Zeit ausgeführten Versuche eingehe, möchte ich in Kürze auf einige Fehlerquellen hinweisen, die den Methoden der erwähnten Forscher anhaften und vielleicht die Ursache bilden können, daß die einzelnen Werte der früheren Bestimmungen so große Abweichungen untereinander zeigen.

---

[1]) Harry F. Keller u. F. Smith. Amer. Chem. J. **14** (1892), 423.

[2]) A. Joly und E. Leidié. Compt. rend. **116** (1893), 146.

[3]) Edward H. Keiser und Mary B. Breed. Amer. chem. J. **16** (1894), 20.

[4]) Willet Lepley Hardin. Amer. Chem. J. **21** (1899), 943.

Da bekanntlich Palladiumschwamm bis zum 1000fachen seines Volumens Wasserstoff aufzunehmen vermag, da bei den meisten der beschriebenen Versuche der Wasserstoff des reduzierten Palladiums durch einen Luftstrom anstatt durch ein indifferentes Gas verdrängt wurde, und da ferner niemals angegeben worden ist, bei welcher Temperatur der Wasserstoff durch Luft ersetzt worden ist, so könnte katalytisch Wasser gebildet und so das Gewicht des zurückbleibenden Palladiums erhöht worden sein. Der überaus hohe Wert von Hardin dürfte vielleicht daraus zu erklären sein, daß, worauf die im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen hinweisen, das Palladium durch Verbrennung von organischen Palladosamminverbindungen nicht absolut rein zu erhalten sein wird. Eine Hauptursache der großen Abweichungen scheint mir vor allem in der Verschiedenheit der analytischen Methoden zu liegen; ferner gibt keiner der genannten Autoren die Reinigungs- und Darstellungsweise der benützten Reagentien an, deren Kenntnis von höchstem Interesse für die Beurteilung der Bestimmungen wäre.

In neuester Zeit, im Jahre 1905, veröffentlichte R. Amberg[1]) eine Arbeit über das Palladium, in der er das Atomgewicht 106,7 fand. Er ging vom Palladosamminchlorid aus und schied das Metall auf elektrolytischem Weg aus dieser Verbindung ab.

In demselben Jahre wurde nun im hiesigen Laboratorium von A. Gutbier und A. Krell[2]) eine Bestimmung des Atomgewichtes des Palladiums ausgeführt, welche als Mittelwert 106,72 ergab.

A. Gutbier und A. Krell benützten zu ihren Untersuchungen wieder das Palladosamminchlorid, das im Wasserstoffstrom reduziert wurde und als metallisches Palladium zur Wägung kam.

Die beiden von R. Amberg und von A. Gutbier und A. Krell erhaltenen Resultate zeigen eine befriedigende Übereinstimmung, obwohl sie mit ganz verschiedenem Ausgangsmaterialien und nach verschiedenen Methoden erhalten worden sind.

A. Gutbier nahm deshalb am Anfange dieses Jahres in Gemeinschaft mit M. Woernle eine weitere Revision des Atom-

---

[1]) Richard Amberg. Lieb. Ann. 341 (1905), 235.

[2]) Dissertation von A. Krell. Erlangen 1906.

gewichtes vor und benützte zu diesem Zwecke dieselbe Methode wie R. Amberg zur Zerlegung des Palladosamminchlorids.

Der nach diesen Verfahren erhaltene Wert 106,708 stimmt ebenfalls sehr befriedigend mit den von R. Amberg und von A. Gutbier uud A. Krell gefundenen Werten überein.

Die Tabelle gibt eine klare Übersicht über die bis jetzt erfolgten Bestimmungen.

Jahr	Autor	Aus dem Verhältnis	H = 1,008 O = 16,00
1813	Berzelius	Pd : S Pd : $HgCl_2$	113,8 112,6
1826	Berzelius	Pd : S	114,3
1828	Berzelius	K_2PdCl_4 : Pd K_2PdCl_4 : Cl_2 K_2PdCl_4 : K_2Cl_2	106,5
1889	Keiser	$Pd(NH_3Cl_2)$: Pd	106,54
1892	G. H. Bailey u. Th. Lamb	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd $Pd(NH_3Cl)_2$: Cl_2	105,731
1892	Keller und Smith	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	Maximum 107,191
1893	Joly und E. Leidié	K_2PdCl_4 : Pd	Minimum 105,709
1894	Keiser und Breed	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	106,518
1899	W. L. Hardin	$Pd(C_6H_5NH_2Cl)_2$:Pd $Pd(C_6H_5NH_2Br)_2$:Pd $(NH_4)_2PdBr_4$: Pd	107,014
1905	R. Amberg	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	106,7
1905	A. Gutbier u. A. Krell	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	106,72
1907	A. Gutbier und M. Woernle	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	106,708

Um nun ein endgültiges Urteil über die Richtigkeit der Werte von R. Amberg und von A. Gutbier, A. Krell und M. Woernle zu liefern, war mir von Herrn Professor Dr. A. Gutbier die Aufgabe gestellt worden, das analoge Palladosamminbromid ebenfalls im Wasserstoffstrom zu reduzieren und aus dem Verhältnis des verflüchtigten Bromammoniums zu dem abgeschiedenen Metall das Atomgewicht festzulegen.

Die angewandten Reagentien.

Das zu vorliegender Untersuchung ausschließlich verwendete Wasser war auf folgende Weise gereinigt worden. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde in einer ca. 8 l fassenden Flasche ungefähr eine Woche über reinstem Kalk stehen gelassen und dann in kleinen Portionen aus einer sorgfältigst gereinigten Platinretorte destilliert.

Selbstverständlich wurde hierbei nur die mittlere Fraktion aufgefangen. Dieses schon ziemlich reine Material wurde dann mit etwas Kaliumpermanganat in der Platinretorte, die mit einem eigens zu diesem Zweck hergestellten und nur zur Destillation von reinstem Wasser benützten Kühlrohre aus reinem Quarz verbunden war, zum zweiten Male in kleinen Portionen destilliert.

Das Kühlrohr aus Quarz wie überhaupt alle zur Atomgewichtsbestimmung benützten Glas- und Porzellangeräte wurden vor jedesmaliger Benützung erschöpfend mit Wasser ausgedämpft. Überdies sind die benützten Gefäße, mit Ausnahme des neuen Quarzkühlers, schon jahrelang zu demselben Zwecke im hiesigen Laboratorium im Gebrauch.

Dieses so bereitete Wasser erwies sich chemisch als rein und hinterließ, in größerer Menge verdampft, nicht den geringsten wägbaren Rückstand. Zur Aufbewahrung des reinsten Wassers wurden ausgedämpfte, braune Flaschen mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln verwandt; selbstverständlich wurde das Wasser unmittelbar vor dem Gebrauche nochmals destilliert.

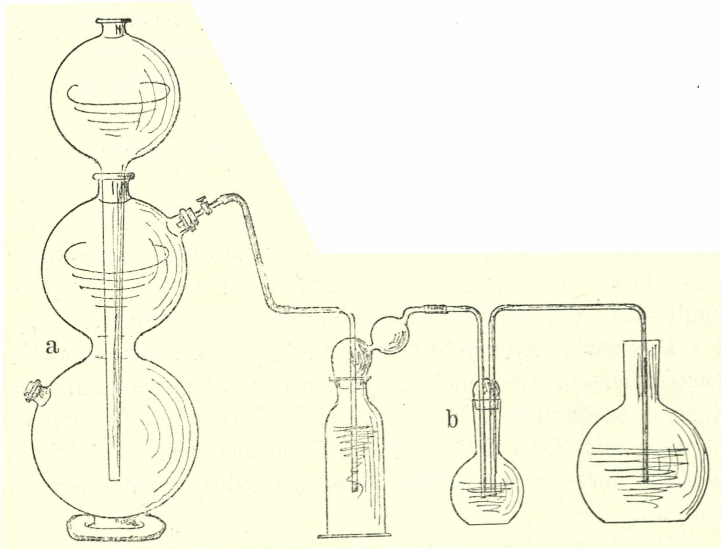
Das zur Verwendung gelangte Ammoniak wurde aus reinem, konzentriertem Ammoniak durch Destillation gewonnen. Das in einem ausgedämpften Kolben entwickelte Gas leitete man durch mehrere mit Natronkalk gefüllte Trockenapparate und fing es in einer vorgelegten Flasche, die mit reinstem Wasser gefüllt war, auf.

Die Darstellung der in großen Mengen benötigten Bromwasserstoffsäure geschah auf folgende Weise. Es wurde zu diesem Zwecke reines, von der Firma Merck gelieferes Brom benützt, das zunächst von mir nach einem von G. P. Baxter[1]) angegebenen Verfahren gereinigt wurde. Aus einem Teile des

[1]) G. P. Baxter. Z. Anorg. Chem. 50 (1906), 389.

Broms wurde zunächst mit Hilfe von reinstem Kalk und Ammoniak Calciumbromid dargestellt, in welchem dann der Rest des Broms gelöst wurde. Darauf wurde die Lösung abdestilliert, das Destillat mit Wasser bedeckt und durch Einleiten von reinem, arsenfreiem Schwefelwasserstoff in Bromwasserstoffsäure übergeführt. Das zur Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoff notwendige Schwefeleisen wurde durch Fällen einer reinen Ferrosulfatlösung mit reinem Schwefelammonium erhalten; nachdem der Niederschlag mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen worden war, zersetzte man das Schwefeleisen mit reinster, verdünnter Schwefelsäure und wusch das entweichende Gas sorgfältig mit reinstem destillierten Wasser.

Die folgende Figur veranschaulicht den Apparat, in dem aus Brom und Schwefelwasserstoff die Bromwasserstoffsäure dargestellt wurde; a ist der Schwefelwasserstoffapparat, b der Kolben, in dem sich das mit Wasser bedeckte Brom befindet.



Der Schwefel, der sich bei der Bildung von Bromwasserstoffsäure abscheidet, wurde durch wiederholtes Filtrieren durch doppelte, säurefeste Filter von der Säure getrennt. Nach der Filtration vom gefällten Schwefel und Schwefelbromid wurde die Säure unter gelegentlichem Zusatz von geringen Mengen Kaliumpermanganat zur Entfernung des Jods gekocht. Endlich

wurde die Bromwasserstoffsäure mit der äquivalenten Menge von kristallisiertem Permanganat erhitzt, wodurch das Brom in Freiheit gesetzt wurde; es wurde in einem mit Eis gekühlten Kolben aufgefangen.

Da sich bei der ersten, soeben beschriebenen Reinigung des Broms herausgestellt hatte, daß die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene Säure nur sehr schwer von dem sich ausscheidenden Schwefel zu trennen war, so benützte man weiterhin folgende Methode zur Reindarstellung der Bromwasserstoffsäure.

In einem gut ausgedämpften Erlenmeyerkolben wurde eine Portion sorgfältigst gereinigten, durch Erhitzen dargestellten roten Phosphors in unserem reinstem Wasser aufgeschlämmt. Dann wurde unter beständigem Schütteln des Kolbens reinstes Brom mittels eines Tropftrichters hinzugegeben. Das Brom mußte sehr vorsichtig und langsam zugefügt werden, da die Einwirkung spontan und unter Wärmeentwicklung, ja sogar manchmal unter Feuererscheinung vor sich geht, wenn man zu rasch arbeitet. Trotz des sehr langsam erfolgenden Zusatzes des Broms erhitzte sich nach längerer Einwirkung der Inhalt des Kolbens so stark, daß eine Kühlung erforderlich war, die man durch fließendes Wasser erreichte. Etwa entweichender Bromwasserstoff wurde durch eine mit reinstem Wasser gefüllte Vorlage aufgenommen.

Nachdem die so erhaltene Bromwasserstoffsäure etwas verdünnt worden war, wurde sie zur Entfernung des überschüssigen Phosphors durch ein säurefestes Filter filtriert.

Um die auf so mühsamem Wege erhaltene Bromwasserstoffsäure von der noch mit in Lösung befindlichen phosphorigen Säure und Phosphorsäure zu befreien, destillierte man sie aus dem Ölbade, da bei der Verwendung eines Asbestdrahtnetzes infolge des starken Stoßens der Flüssigkeit, das auch durch die bekannten Vorsichtsmaßregeln nicht verhindert werden konnte, ein Springen des Destillationsgefäßes zu befürchten war.

Natürlich wurde auch jetzt nur die mittlere Fraktion des Destillats aufgefangen und weiter destilliert, nachdem man sich durch sehr sorgfältig und von verschiedenen Beobachtern mit großer Geduld angestellte Prüfungen davon überzeugt hatte, daß das Destillat frei selbst von den geringsten Spuren einer Phosphorverbindung war und außer Brom kein anderes Halogen enthielt.

Da es jedoch möglich gewesen wäre, daß trotzdem Spuren von Chlor, die mit den bekannten Methoden nicht mehr nachzuweisen sind, in der Säure vorhanden gewesen wären, wurde sie unter Zugabe einer geringen Menge einer $^1/_{100}$-Normalkaliumpermanganatlösung nochmals destilliert, wobei wiederum nur die mittlere Fraktion aufgefangen wurde. Der Destillationsapparat bestand aus einem großen Fraktionierkolben mit langem Halse und Tropfenfänger, um ein Überspritzen von Flüssigkeit in die Vorlage zu verhindern, und aus einem Liebigschen Kühler.

Der ganze Apparat war längere Zeit mit Wasser und Bromwasserstoffsäure ausgedämpft worden; die Verbindungen und Verschlüsse bestanden bei diesem, wie beisämtlichen anderen Apparaten, nur aus gut schließenden Glasschliffen und Glashähnen. Um eine Zersetzung der heißen Bromwasserstoffdämpfe durch Licht zu verhindern, waren sämtliche Glasteile des Apparates mit schwarzem Papier in mehrfacher Lage umwickelt.

Bezüglich der Konstante des Broms scheint irgendwelche Unsicherheit nicht zu bestehen. Denn Richards, der im Verein mit mehreren Mitarbeitern durch Analyse von Bromiden mehrere durch außerordentliche Exaktheit ausgezeichnete Atomgewichtsbestimmungen verschiedener Elemente ausführte, hat bei seinen vergleichenden Bestimmungen immer einen mit der Stasschen Konstante identischen Wert erhalten, und er selbst bevorzugt jederzeit die Analyse der Bromide gegenüber anderen Bestimmungsmethoden.

Die von der Firma Merck gelieferte reinste Salpetersäure zeigte wieder als einzige Verunreinigung eine ganz minimale Spur Eisen. Die Säure wurde, um auch dieses zu entfernen, in kleinen Portionen aus einer Platinretorte destilliert, wobei nur die mittlere Fraktion weitere Verwendung fand. Obwohl nach der Destillation nicht die geringste Spur einer Verunreinigung mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die Säure nochmals fraktioniert und schließlich unmittelbar vor dem Gebrauche abermals diesem Reinigungsprozeß unterworfen.

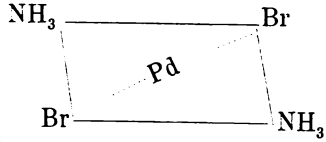
Darstellung des Analysenmaterials.

Das Palladium wurde auf dem Wasserbade in einem sorgfältig gereinigten Erlenmeyerkolben in Bromwasserstoffsäure unter Zugabe einiger Tropfen reinster Salpetersäure zu Palladobromid

gelöst und hierauf in einer ausgedämpften Porzellanschale einige Male mit Bromwasserstoffsäure abgeraucht, um die noch vorhandene Salpetersäure vollständig zu entfernen. Das Palladium löste sich nach und nach vollständig auf.

Das Abrauchen der Säure nahm ziemlich viel Zeit in Anspruch, da sich die letzten Reste von Flüssigkeit auf dem Wasserbad nur schwer vertreiben ließen; eine höhere Temperatur konnte aber natürlich nicht zugelassen werden. Das Palladobromid wurde sodann in möglichst wenig Bromwasserstoffsäure wieder gelöst und diese Lösung durch ein gehärtetes Filter direkt in eine Platinschale filtriert, die reines Ammoniak enthielt. Hierbei entstand ein rötlich brauner Niederschlag, das dem Vauquelinschen Salz analoge Bromid, das nach den Untersuchungen von Jörgensen[1]) als eine Verbindung von Palladodiamminbromid und Palladobromid aufzufassen ist, und dem die Formel $Pd(NH_3)_4Br_2 \cdot PdBr_2$ zukommt. Bei längerem Erhitzen mit Ammoniak auf dem Wasserbade färbte sich dieses Salz gelb, indem es in Palladosamminbromid überging; letzteres war in Ammoniak klar löslich.

Das Palladosamminbromid, das dieselbe prozentuale Zusammensetzung wie die dem Vauquelinschen Salz analoge Bromverbindung besitzt, hat nach Werner[2]) folgende Struktur:



Die schwach gelb gefärbte Lösung des Palladosamminbromids wurde in einen Erlenmeyerkolben filtriert, der Bromwasserstoffsäure enthielt, wodurch wiederum rein gelbes Palladosamminbromid gefällt wurde.

Nachdem das Salz durch Dekantieren mit Wasser möglichst vom Bromammonium befreit worden war, wurde der Niederschlag mittelst der Saugpumpe filtriert und des öfteren mit reinem Wasser ausgewaschen. Der Lösungs-, Fällungs- und Auswaschungsprozeß wurde dreimal wiederholt, um ein reines Präparat zu erhalten.

[1]) Gmelin-Kraut 3, 1235.

[2]) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1905.

Da die zur Verfügung stehenden Platingefäße nicht groß genug waren, um die ganze Menge des Bromids auf einmal zu verarbeiten, wurde auf dieselbe Weise mit einer zweiten und dritten Portion des durch Auflösen des Palladiums erhaltenen Palladobromids verfahren.

Das zuletzt, d. h. nach dreimaliger Wiederholung des oben beschriebenen Prozesses gewonnene Produkt wurde durch Dekantieren sorgfältig gewaschen, dann in kleinen Portionen auf säurefeste Filter gebracht und ohne Anwendung der Saugpumpe intensiv mit reinstem Wasser ausgewaschen, das mindestens zwanzig Mal erneuert wurde, um die letzten Spuren des Ammoniumbromids sicher zu entfernen. Der Niederschlag wurde schließlich mittels der Saugpumpe möglichst trocken gesaugt und dann mit einem ausgeglühten Platinspatel in eine Platinschale übergeführt, wobei natürlich die am Filter haften gebliebenen Teile nicht berücksichtigt wurden. Die Schale wurde dann in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsikkator gebracht, wo sie längere Zeit im Vakuum belassen wurde.

Darauf wurde sie im Trockenschrank noch einige Tage lang auf 105°—110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, wobei natürlich peinlich darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nie höher stieg.

Das auf die geschilderte Weise dargestellte Präparat war äußerst rein. Natürlich gingen durch das häufige Auswaschen beträchtliche Mengen des Palladosamminbromids verloren, doch konnten wir uns diese Verschwendung infolge der relativ großen Mengen von Palladium, die uns zur Verfügung standen, gestatten.

Die zum Abfiltrieren des Palladosamminbromids angewandten säurefesten Filter waren vorher längere Zeit mit bromwasserstoffhaltigem, reinem Wasser digeriert und dann quantitativ mit reinstem Wasser ausgewaschen worden.

Die Reindarstellung des Analysenmaterials erfolgte in einem Zimmer, welches vollständig für meine Untersuchungen reserviert war; so wurde verhütet, daß das Präparat mit Salzsäuredämpfen oder mit anderen schädlichen in der Laboratoriumsluft gewöhnlich sich findenden Produkten in Berührung kommen konnte.

Wage und Gewichte.

Zur Wägung benützte ich die von W. Spoerhase gelieferte Wage, deren Einrichtung hier kurz geschildert werden möge.

Die Wage ist derart eingerichtet, daß die Auflegung der Gewichte mittels eines Hebels von außen erfolgt, so daß die Wage während der Wägung geschlossen bleiben kann. Zu diesem Zwecke ist die rechte Schale der Wage durch ein Gehänge ersetzt, in dem für jedes der cylinderförmigen Gewichte eine Auflegestelle vorhanden ist. Die Gewichte werden in schwebender Lage über ihren Auflegestellen durch Hebel festgehalten. Die Wage ist mit zwei Skalen versehen, einer Makroskala und einer an der Zunge der Wage befestigten Mikroskala; an der letzteren erfolgen die Ablesungen durch ein Mikroskop.

Die Wage ist derart justiert, daß für 10 mg der Zeiger 10 Grad Ausschlag gibt, mithin für 1 mg 1 Grad. Für die mikroskopische Ablesung ist jeder dieser Grade wieder in zehn Teile geteilt, so daß sich 0,1 mg direkt ablesen lassen; da die Wägungen mittels der Schwingungsmethode ausgeführt wurden, konnte auch die fünfte Dezimale noch genau bestimmt werden. Der Nullpunkt, der während der ganzen Zeit recht konstant blieb, wurde vor und nach jeder Wägung ermittelt; mit dem Durchschnitt beider Werte wurde gerechnet.

Das kostbare Instrument steht in einem Wägezimmer für sich allein, zu welchem niemand sonst Zutritt hat; die Gewichte sind von der Normaleichungskommission geeicht.

Bestimmung des Atomgewichtes.

Die Bestimmungen wurden in derselben Weise durchgeführt wie die von A. Krell und von M. Woernle, nur wurde ein etwas vereinfachter Reduktionsapparat benützt, der im folgenden kurz beschrieben sei (s. die Figur auf der beigegebenen Tafel).

Wasserstoff wurde in einem mit Steigröhre versehenen Kippschen Apparate (K_1) aus reinstem arsenfreien Zink, das man vorher platiniert hatte, und aus destillierter, verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch zwei Waschflaschen geleitet, von denen die eine mit reinster Natronlauge (W_1), die zweite mit Kaliumpermanganatlösung (W_2) gefüllt war. Zwischen diesen beiden Waschflaschen und der mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Trockenflasche (W_4) war zur genaueren Regulierung des Gasstromes ein Glashahn (Q_4) eingeschaltet worden; in dieselbe Flasche (W_4) mündete ebenfalls nach Zwischenschaltung

eines Glashahnes (Q_2) das vom Kohlendioxydentwicklungsapparate (K_2) kommende Gasableitungsrohr.

Die Kohlensäure entwickelten wir aus Marmor, den wir durch Auskochen mit Wasser von Luft befreit hatten, mit reinster verdünnter Salzsäure und wuschen sie in der Flasche (W_3) mit Natriumbicarbonatlösung.

Aus der mit Schwefelsäure beschickten Waschflasche (W_4) trat das Gas in eine auf einem kleinen Verbrennungsofen zur Rotglut erhitzte, mit Kupferspiralen gefüllten Verbrennungsröhre (R) und gelangte von hier durch eine mit Palladiumasbest beschickte Kugelröhre (P), durch ein Chlorcalciumrohr (C_1) und eine lange mit sorgfältig gereinigtem Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre (T) in das Glasrohr (Re), in welchem die Reduktion vorgenommen wurde.

Ein Chlorcalciumrohr (C_2) sowie zwei mit Natriumbicarbonatlösung (W_5) und mit konzentrierter Schwefelsäure (W_6) beschickte Waschflaschen schließen den Apparat ab.

Mit Hilfe aller dieser Einrichtungen war es möglich, je nach Wunsch Wasserstoff oder Kohlendioxyd durch den Apparat zu leiten, die Substanz also je nach Bedarf in dem einen oder anderen Gase zu erhitzen.

Die Bestimmungen selbst wurden wie folgt ausgeführt.

Große und breite Porzellanschiffchen aus Meißner Porzellan wurden in Salpeter- und Bromwassersoffsäure mehrere Stunden ausgekocht, dann mit Wasser gereinigt und schließlich in reinem Wasser selbst nochmals längere Zeit ausgekocht.

Nachdem sie sorgfältigst mit einem seidenen Tuche getrocknet waren, wurden sie je zehn Minuten vor dem Gebläse geglüht, dann nach kurzem Erkalten in die bekannten zu diesem Zwecke dienenden Wägeröhrchen, die mit zwei vorzüglich eingeschliffenen und absolut luftdichten Glasstopfen versehen waren, eingeschoben, zwei Stunden an der Wage stehen gelassen und dann zur Wägung gebracht. Dies wurde so oft wiederholt, bis dreimal hintereinander konstantes Gewicht erreicht wurde.

In das so vorbereitete Schiffchen wurden ca. $1^1/_2$—$2^1/_2$ g des reinsten Palladosamminbromids eingetragen und im Trockenschranke bei 105° zwei Stunden lang erhitzt; nach abermaligem, zweistündigem Stehen im Wägezimmer wurde das Schiffchen mit Substanz gewogen. Sobald konstantes Gewicht

erreicht war wurde das Schiffchen nun vorsichtig in das Glasrohr eingeschoben, die Apparate luftdicht verbunden und, nachdem zuvor zur Vermeidung von Knallgas alle Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, ein langsamer Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. Dann begannen wir ungefähr zwei Finger breit vor der Stelle, an der sich das Porzellanschiffchen befand, mit einem Mikrobrenner schwach zu erwärmen und führten durch fächelndes Erhitzen die Zersetzung des Präparates herbei. Diese Zersetzung verläuft außerordentlich ruhig, indem sich das durch Katalyse gebildete Bromammonium langsam verflüchtigt, und sich teils auf dem umzersetzten Palladosamminbromid, teils an der Röhre niederschlägt.

So einfach dieser Prozeß aussieht, so fanden wir trotzdem, daß er nicht so glatt verläuft, denn die letzten Reste des Bromammoniums haften in dem fein verteilten Palladiumschwamm ziemlich fest, so daß zu ihrer endgültigen Vertreibung eine Steigerung der Temperatur notwendig ist. War dies erreicht, so trieb man das Bromammonium durch Erhitzen in der Röhre weit von dem Porzellanschiffchen fort, um ein Zurücksublimieren in das Palladium zu verhindern.

Bekanntlich nimmt nun ein derartig fein verteiltes Palladium, wie es hier vorliegt, beim Abkühlen im Wasserstoffstrom relativ große Mengen von Wasserstoff auf, um mit ihm das sogenannte Wasserstoffpalladium zu bilden. Unser eifrigstes Bestreben mußte sein, die Bildung dieses Produktes zu verhindern, da das mit Wasserstoff beladene Palladium nicht an die Luft gebracht werden kann, ohne zu erglühen, d. h. mit dem Sauerstoff der Luft infolge der katalytischen Eigenschaften des Palladiums Wasser zu bilden und dieses auf seiner Oberfläche zu verdichten. Wir fanden allerdings wieder, daß ein im Wasserstoffstrom genügend hoch erhitztes Palladium seine feine Verteilung aufgibt, sich in ein kompakteres Produkt verwandelt, das nun seinerseits beim Herausnehmen an der Luft nicht mehr erglüht, aber daß auch ein derartiges Produkt mit Wasserstoff beladen ist, da es beim Erhitzen im Luftstrom Wasser bildet.

Durch einen kleinen Kunstgriff ist es gelungen, diese unangenehmen Erscheinungen vollkommen aufzuheben. Man fand nämlich, daß Palladium, welches, mit Wasserstoff beladen, im Kohlensäurestrom schwach (über 150°) erwärmt wird, die ge-

samte Menge des Wasserstoffes abgibt, ohne von der Kohlensäure in irgendwelcher Weise angegriffen zu werden oder ohne diese irgendwie chemisch zu verändern. Durch die von uns gewählte Konstruktion des Apparates war es uns jeden Augenblick möglich, die Gase (Wasserstoff und Kohlensäure) zu wechseln, ohne daß das Palladium mit irgend einem anderen Gase oder mit Luft in Berührung kam.

Wir verfuhren daher so, daß wir das Palladium, nachdem es durch Zersetzung des Palladosamminbromids im Wasserstoffstrom erhalten war, bis auf ungefähr 200° im Wasserstoffstrom abkühlen und dann Kohlensäure eintreten ließen, unter welcher wir das Palladium nochmals erhitzen. Wir ließen dann im Kohlensäurestrom erkalten, öffneten den Apparat bei C_2 und schoben das Wägeröhrchen ein wenig in das Reduktionsrohr ein; dann führten wir das Schiffchen in das Wägeröhrchen über, verdrängten aus letzterem die Kohlensäure durch reine, trockene und kohlensäurefreie Luft und wogen nach zwei Stunden. Der ganze Prozeß wurde hierauf so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Um uns über die Brauchbarkeit der Methode einerseits und über die Zuverlässigkeit der Resultate andererseits zu orientieren, galt es für uns nachzuweisen, ob das so erhaltene Palladium nicht doch noch Gase auf seiner Oberfläche kondensiert habe. Zu diesem Zwecke brachten wir das mit dem reduzierten Palladium gefüllte Schiffchen in eine aus schwer schmelzbarem Glase bestehende, auf der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre mit luftdicht eingeschliffenem Glashahn, welche wir mittels eines Rückschlagventils, ferner einer mit echtem Blattgold gefüllten Kugelröhre mit einer Sprengelschen Quecksilberluftpumpe verbanden. Sobald die Pumpe Sprengelsches Vakuum zeigte, erhitzten wir das Rohr ziemlich stark, konnten aber weder die geringste Spur eines Gases auspumpen, noch auch nach dem im Vakuum erfolgten Erkalten eine Gewichtsveränderung des Schiffchens beobachten. Unter den von uns gewählten Bedingungen erhielten wir das Palladium absolut rein und frei von irgendwelchen Gasen.

Das spezifische Gewicht des Palladosamminbromids.

Um das Atomgewicht vollständig genau berechnen zu können, wurden sämtliche Wägungen auf den luftleeren Raum

reduziert; deshalb war es noch notwendig, eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Analysensubstanz vorzunehmen.

Da Palladosamminbromid in Wasser etwas löslich ist, mußte das spezifische Gewicht mit einer Flüssigkeit bestimmt werden, in der unser Präparat vollkommen unlöslich war. Als solche wurde das Toluol gewählt. Ganz reines Toluol des Handels wurde aus einem Ölbade fraktioniert, wobei natürlich nur die bei 110° übergehenden Teile aufgefangen und weiter benützt wurden. Das Toluol besaß schließlich die Dichte 0,89.

Mit dieser Flüssigkeit ermitteln wir das spezifische Gewicht des Palladosamminbromides mit Hilfe eines kleinen Pyknometers und erhielten aus fünf Bestimmungen für die Dichte unserer Analysensubstanz im Mittel den Wert 2,55.

Resultate.

Alles, was für die Beurteilung der von mir ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen irgendwie in Betracht kommt, ist in den voranstehenden Ausführungen angegeben. Es folgen jetzt die erhaltenen Resultate. Ich bemerke nur noch, daß ich mich bei der Vakuumkorrektion der gleichen spezifischen Gewichte bedient habe wie R. Amberg und wie auch A. Gutbier, A. Krell und M. Woernle; nur für die Dichte des Palladosamminbromids wurde der oben angeführte neue Wert eingesetzt.

Ich erhielt folgende Zahlen.

Nr.	Angewandt g $Pd(NH_3)_3Br_2$	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht des Pd.
1	2,06470	0,73274	35,488	106,73
2	1,73455	0,61563	35,492	106,75
3	2,64773	0,93978	35,493	106,76
4	1,29106	0,45821	35,491	106,74
5	2,26758	0,80490	35,495	106,77
6	1,90770	0,67704	35,489	106,74
7	1,77729	0,63082	35,493	106,76
			Mittel:	106,75

Zur Berechung dienten folgende Atomgewichtszahlen: Br = 79,953[1]), N = 14,037[2]) und H = 1,008.

Der Stickstoffwert 14,037 wurde deshalb angenommen, weil er der für das Atomgewicht des Silber heute noch angenommenen Zahl 107,930 entspricht; infolgedessen waren wir auch darauf angewiesen, mit dem von G. P. Baxter für das Atomgewicht des Broms aufgestellten Werte 79,953, welcher ebenfalls auf Silber (Ag = 107,930) bezogen ist, zu rechnen.

Aus diesen Gründen kann das von mir erhaltene Resultat nicht ohne weiteres mit demjenigen verglichen werden, welches A. Gutbier in Gemeinschaft mit A. Krell und M. Woernle gewonnen hatte.

Herr Professor Dr. A. Gutbier hat mir freundlichst die folgenden Tabellen überlassen, in welchen sich die bei der Analyse des Palladosamminchlorids erhaltenen und auf N = 14,037 und Cl = 35,473 umgerechneten Werte finden; so ist es möglich einen Vergleich zu ziehen.

A. Gutbier fand mit A. Krell[3]) und M. Woernle folgende Zahlen.

I. Bei der Reduktion von Palladosamminchlorid im Wasserstoffstrome:

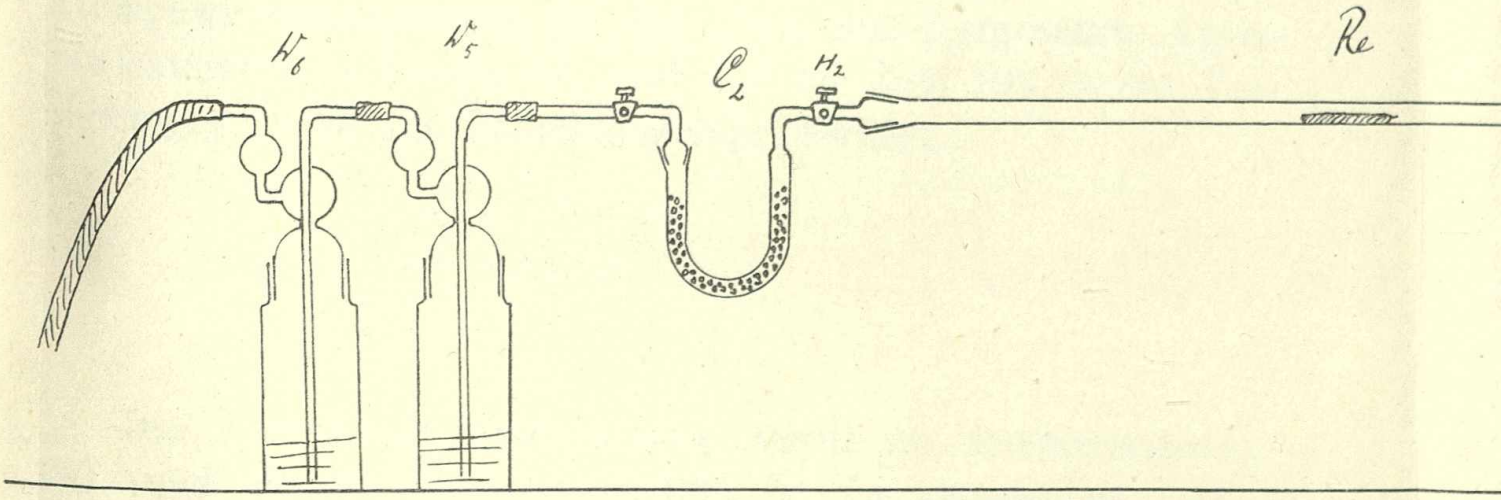
Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Cl_2$	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht des Pd.
1	1,73474	0,87433	50,401	106,77
2	1,91532	0,96524	50,395	106,74
3	3,23840	1,63175	50,387	106,72
4	2,94682	1,48493	50,391	106,73
5	1,83140	0,92296	50,396	106,75

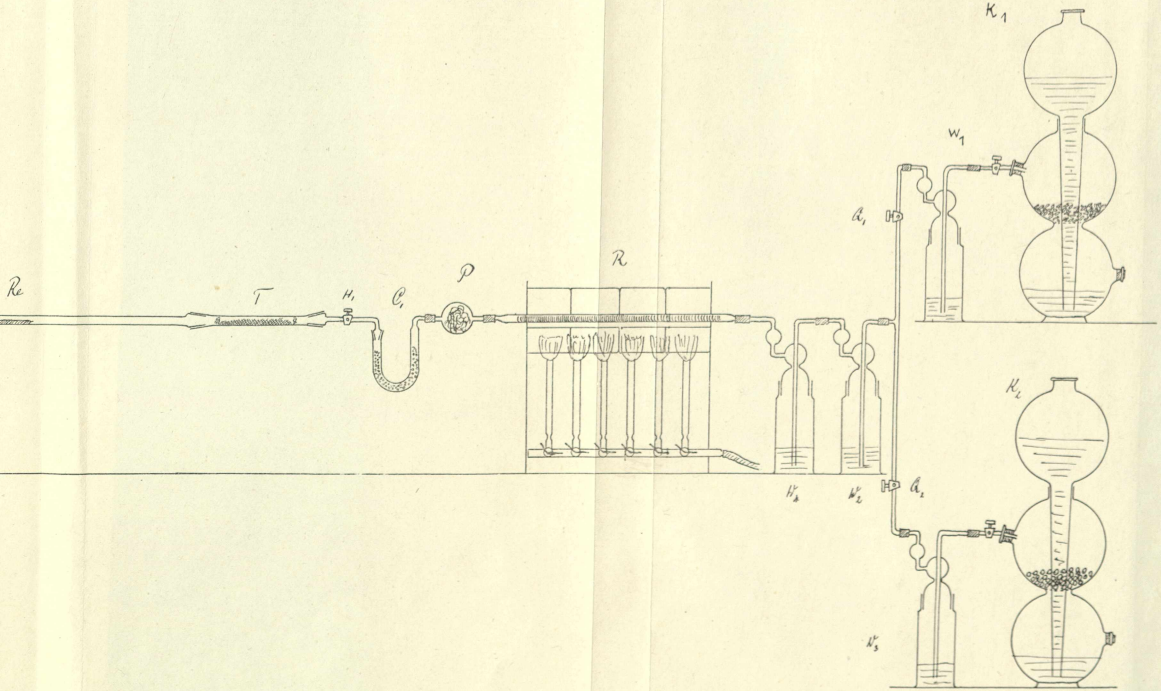
II. Bei der elektrolytischen Bestimmung der gleichen Verbindung:

[1]) G. P. Baxter. Z. anorg. Chem. 50 (1906), 389.

[2]) Th. W. Richards und G. S. Forbes. Z. anorg. Chem. 55 (1907), 34.

[3]) Hiemit wird gleichzeitig ein Druckfehler in der Dissertation von A. Krell (a. a. O.) berichtigt.


H_6
H_5
Cl_2
H_2
Re



Re
T
H1
C1
P
R
W1
Q1
K1
K2
W2
Q2
W3

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Cl_2$	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht des Pd.
6	1,02683	0,51749	50,396	106,75
7	1,22435	0,61708	50,401	106,77
8	1,46735	0,73944	50,393	106,74
9	0,59796	0,30139	50,403	106,77
10	2,64584	1,33329	50,392	106,74

Das Mittel aus diesen Atomgewichtsbestimmungen beträgt somit 106,748, und das ist ein Wert, der mit der von mir gefundenen Zahl ausgezeichnet übereinstimmt.

Diese vorzügliche Übereinstimmung unserer Resultate sowohl unter sich wie mit den Resultaten der vorher genannten Forscher beweist zweifellos, daß der von der internationalen Atomgewichtskommission für das Palladium festgesetzte Atomgewichtswert zu niedrig ist, und daß die Zahl **106,75** das Verbindungsgewicht des Palladiums repräsentiert.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Sommersemester 1907 und im Wintersemester 1907/08 im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Gutbier für die Anregung zu dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: 39

Autor(en)/Author(s): Haas Paul

Artikel/Article: Über das Atomgewicht des Palladiums. 180-199