

Das Atomgewicht des Palladiums.

Von Heinrich Gebhardt.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Einleitung.

Trotzdem das Palladium schon über 100 Jahre bekannt ist, konnte sein Atomgewicht bis heute noch nicht mit genügender Sicherheit festgelegt werden.

Die ersten Atomgewichtsbestimmungen wurden von Berzelius¹⁾ ausgeführt. Im Jahre 1813 fand er aus dem Verhältnis Pd:S die Zahl 113,8 und aus dem Verhältnis Pd:HgCl₂ den Wert 112,6. Im Jahre 1826 ermittelte er abermals das Verhältnis Pd:S und erhielt nun die Zahl 114,3. Zwei Jahre später erneuerte er seine Versuche; er reduzierte Kaliumtetrachloropalladat durch Wasserstoff und berechnete das Atomgewicht aus dem Gehalt des Salzes an Metall und Kaliumchlorid zu 106,5.

Erst 61 Jahre später — im Jahre 1889 — nahm E. H. Keiser²⁾ derartige Versuche wieder auf. Er analysierte zum ersten Male Palladosamminchlorid und erhielt dabei die Zahl 106,54. E. H. Keiser führte seine Bestimmung in der Weise durch, daß er Palladosamminchlorid im Wasserstoffstrome erhitze und das Metall im trocknen Luftstrome erkalten ließ.

Von dieser Zeit an wurde das Atomgewicht des uns hier interessierenden Elements in kurzen Zwischenräumen öfters revidiert.

Im Jahre 1892 reduzierten G. H. Bailey und Thornton Lamb³⁾ Palladosamminchlorid in gleicher Weise wie Keiser.

¹⁾ Vgl. Pogg. Ann. 13 (1828), 45.

²⁾ Am. Chem. J. 11 (1889), 398; Chem. News 59 (1889), 262.

³⁾ J. Chem. Soc. 61 (1892), 745; Chem. News 66 (1892), 35.

Aus ihren Versuchen ergab sich die Zahl 105,731, doch mag daran erinnert werden, daß die Differenz zwischen ihrem höchsten und niedrigsten Resultat ziemlich beträchtlich ist.

Im gleichen Jahre teilten auch H. F. Keller und F. Smith¹⁾ mit, daß sie das Atomgewicht des Palladiums mit Hilfe von Palladosamminchlorid auf elektrolytischem Wege zu 107,191 ermittelt hätten.

Zu einem viel niedrigeren Wert, nämlich zur Zahl 105,709, gelangten A. Joly und E. Leidié²⁾ im Jahre 1893. Sie schieden das Palladium ebenfalls auf elektrolytischem Wege ab, benützten aber nicht, wie die beiden vorhergenannten Forscher, Palladosamminchlorid, sondern Kaliumtetrachloropalladat.

Ein Jahr später wiederholten E. H. Keiser und M. B. Breed³⁾ mit einer Reduktion von Palladosamminchlorid Keisers frühere Bestimmungen sehr sorgfältig und erhielten im Mittel von fünf Analysen den Wert 106,518.

W. L. Hardin⁴⁾ analysierte 1899 einige organische Derivate des Palladosamminchlorids und -bromids und gewann dabei als Mittelwert die Zahl 107,014.

Nachdem die internationale Atomgewichtskommission den Wunsch ausgesprochen hatte, daß das Atomgewicht des Palladiums von neuem bestimmt werden möge, veröffentlichte R. Amberg⁵⁾ im Jahre 1905 eine Arbeit über das Palladium, in der er über eine Revision des Atomgewichts von Palladium berichtete. Er ging von Palladosamminchlorid aus, schied das Metall aus dieser Verbindung auf elektrolytischem Wege ab und berechnete das Atomgewicht aus seinen Analysen zu 106,7.

Ebenfalls im Jahre 1905 führten im Erlanger Laboratorium A. Gutbier und A. Krell⁶⁾ eine Neubestimmung des Atomgewichts von Palladium aus, die als Mittelwert 106,72 ergab. Die genannten Forscher benützten zu ihren Untersuchungen abermals Palladosamminchlorid und arbeiteten eine Methode aus, nach der das durch Reduktion des Salzes im Wasser-

¹⁾ Am. Chem. J. **14** (1892), 423.

²⁾ Compt. rend. **116** (1893), 146.

³⁾ Am. Chem. J. **16** (1894), 20.

⁴⁾ Am. Chem. J. **21** (1899), 943.

⁵⁾ Lieb. Ann. **341** (1905), 235.

⁶⁾ Vgl. Dissertation von A. Krell. Erlangen 1906.

stoffstrome erhaltene Metall exakt zur Wägung gebracht werden kann.

Die beiden von R. Amberg sowie von A. Gutbier und A. Krell erhaltenen Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung, obwohl sie mit ganz verschiedenem Ausgangsmaterial und nach verschiedenen Methoden erhalten worden waren. A. Gutbier und M. Woernle¹⁾ nahmen deshalb sofort nach Beendigung der ersten Untersuchung im Erlanger Laboratorium weiter eine Revision des Atomgewichts von Palladium vor und benützten teils die Methode von A. Gutbier und A. Krell, teils die von R. Amberg. Der neu erhaltene Wert zeigt wiederum eine befriedigende Übereinstimmung mit dem früher gefundenen; er beträgt 106,708.

Zur besseren Übersicht der hier angegebenen Atomgewichtsbestimmungen des Palladiums möge folgende Tabelle dienen:

Jahr	Autor	Bestimmt aus dem Verhältnis von	Atomgewicht
1813	Berzelius	Pd : S	113,8
		Pd : HgCl ₂	112,6
1826	Berzelius	Pd : S	114,3
1828	Berzelius	K ₂ PdCl ₄ : Pd	106,5
1889	Keiser	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ : Pd	106,54
1892	Bailey u. Lamb	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ : Pd	105,731
1892	Keller u. Smith	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ : Pd	107,191
1893	Joly u. Leidié	K ₂ PdCl ₄ : Pd	105,709
1894	Keiser u. Breed	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ : Pd	106,518
1899	Hardin	Pd(C ₆ H ₅ NH ₂) ₂ Cl ₂ : Pd Pd(C ₆ H ₅ NH ₂) ₂ Br ₂ : Pd Pd(NH ₄) ₂ Br ₄ : Pd	107,014
1905	Amberg	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ : Pd	106,7
1905	A. Gutbier u. A. Krell	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ : Pd	106,72
1907	A. Gutbier u. M. Woernle	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ : Pd	106,708

Da bekanntlich die Analyse einer einzigen Verbindung zur einwandfreien Festlegung des Verbindungsgewichts eines Elementes nicht genügt, entschloß sich Herr Prof. Dr. A. Gut-

¹⁾ Vgl. Dissertation von M. Woernle. Erlangen 1907.

bier dazu, die Untersuchungen weiter fortzusetzen, und stellte mir die Aufgabe, das Palladosamminbromid zu analysieren. Fast zu gleicher Zeit führte auch Herr P. Haas im Erlanger Laboratorium eine gleiche Arbeit, auf die ich am Schlusse zurückkommen werde, aus.

Palladosamminbromid, $\text{Pd}[\text{NH}_3]_2\text{Br}_2$, ist verhältnismäßig ebenso leicht darzustellen wie das Chlorid und eignet sich genau so gut zur Bestimmung, wenigstens nach der von A. Gutbier und A. Krell ausgearbeiteten Reduktionsmethode. Andererseits zeigte es sich aber, daß das Bromid zur Atomgewichtsbestimmung nach der von R. Amberg und von A. Gutbier und M. Woernle benützten elektrolytischen Methode nicht geeignet ist. Die Bestimmung konnte deshalb nicht, wie zuerst gehofft und beabsichtigt worden war, nach beiden Methoden ausgeführt werden.

Unsere Vorversuche über die Verwendbarkeit der elektrolytischen Bestimmungsmethode ergaben nämlich folgendes: Als nach den Vorschriften von R. Amberg¹⁾ eine genau abgewogene Menge des Bromids in einem Becherglas mit Wasser, dem etwas reinste, verdünnte Schwefelsäure zugegeben worden war, auf dem Wasserbad auf ungefähr 60° erwärmt wurde, trat zunächst wohl zum Teil Lösung der Substanz ein, jedoch färbte sich die Flüssigkeit bei längerem Erwärmen immer dunkler, und allmählich fiel, noch bevor die Substanz vollständig gelöst war, ein schwarzer Niederschlag aus, der weder durch Schwefelsäure noch durch Bromwasserstoffsäure wieder in Lösung zu bringen war.

Da bei allen Wiederholungen dieses Versuchs auch unter verschiedentlich abgeänderten Bedingungen immer wieder dieser gleiche Befund konstatiert wurde, mußten wir von einer Verwendung der Ambergschen Methode absehen und uns auf das von A. Gutbier und A. Krell ausgearbeitete Verfahren beschränken.

Reindarstellung der Materialien.

Zur Reindarstellung der Analysesubstanz benützte ich chemisch reines, von der Firma W. C. Heraeus in Hanau

¹⁾ A. a. O.

geliefertes Palladium, über dessen technische Gewinnung leider nichts Näheres angegeben werden kann, da die Firma die Reindarstellung der Platinmetalle als Fabrikgeheimnis betrachtet. Auch durch meine Versuche wurde sichergestellt, daß das für die im Erlanger Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von Heraeus besonders dargestellte Palladium außerordentlich rein war.

Das zu der vorliegenden Untersuchung ausschließlich benützte Wasser wurde auf folgende Art gewonnen: Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde ungefähr vierzehn Tage lang in einer Flasche über reinstem Kalk, den man von C. A. F. Kahlbaum-Berlin außerordentlich preiswert bezogen hatte, stehen gelassen und dann aus einer Platinretorte mit Hilfe eines gläsernen Kühlers in kleinen Portionen destilliert. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß hierbei immer nur die mittlere Fraktion aufgefangen wurde. Dieses schon ziemlich reine Material wurde dann mit etwas Kaliumpermanganat versetzt und aus der Platinretorte unter Verwendung eines aus Quarzglas bestehenden Kühlrohres zum zweiten Male fraktioniert destilliert. Das Wasser erwies sich als außerordentlich rein, wie Leitfähigkeitsbestimmungen bewiesen, die Herr Dr. F. Falco zwecks anderer Untersuchungen mit Proben unseres Wassers ausführte, und hinterließ beim schnellen Eindampfen nicht den geringsten wägbaren Rückstand. Es möge gestattet sein, hier zu erwähnen, daß zur Aufbewahrung des doppelt destillierten Wassers auch bei dieser Untersuchung gut ausgedämpfte, braune Flaschen mit eingeschliffenen Glasstöpfeln und Glaskappen dienten, wie sie seit Jahren im Erlanger Laboratorium ausschließlich zu diesen Zwecken im Gebrauche stehen. Selbstverständlich wurde das Wasser unmittelbar vor dem Gebrauche in der jeweils nötigen Menge nochmals aus der Platinretorte mittels des Quarzkühlers fraktioniert destilliert¹⁾.

Sehr viel Zeit nahm die Darstellung der in größerer Menge benötigten Bromwasserstoffsäure in Anspruch.

¹⁾ Das Kühlrohr wie überhaupt alle zu dieser Untersuchung benützten Glasgeräte wurden vor jedesmaliger Benützung erschöpfend mit Wasser ausgedämpft; die verwandten Gefäße u. s. w. sind übrigens, mit Ausnahme des neuen Quarzkühlers, schon seit Jahren im hiesigen Laboratorium ausschließlich zu Atomgewichtsbestimmungen im Gebrauch.

Wir benutzten reines, von E. Merck-Darmstadt geliefertes Brom, das zunächst nach einem von G. P. Baxter¹⁾ angegebenen Verfahren folgendermaßen gereinigt wurde. Aus einem Teile des Broms wurde mit Hilfe von reinstem halogenfreien Kalk und reinstem frisch bereiteten Ammoniak Calciumbromid dargestellt, in dem man den Rest des Broms auflöste. Darauf wurde die Lösung destilliert, das Destillat mit Wasser bedeckt und durch Einleiten von reinem arsenfreien Schwefelwasserstoff in Bromwasserstoffsäure übergeführt.

Das zur Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoff dienende Schwefeleisen wurde durch Fällen einer reinen Ferrosulfatlösung mit selbst bereitetem Schwefelammonium erhalten; nachdem der Niederschlag mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen worden war, zersetzte man ihn mit reinsten verdünnter Schwefelsäure, die noch von der von A. Gutbier und R. L. Janssen²⁾ ausgeführten Synthese des Wismutsulfats herstammte, und wusch das entweichende Gas sorgfältig mit reinstem Wasser.

Der sich bei der Bildung von Bromwasserstoff abscheidende Schwefel wurde durch wiederholte Filtration durch doppelte, gehärtete und mit großer Sorgfalt für diesen Zweck gereinigte Filter von der Säure getrennt. Nach der Filtration vom Schwefel und Schwefelbromid wurde die Säure unter gelegentlichem Zusatz von etwas Kaliumpermanganat zur Entfernung des Jods gekocht. Schließlich wurde die Bromwasserstoffsäure mit der äquivalenten Menge von kristallisiertem Permanganat erhitzt, wodurch das Brom in Freiheit gesetzt wurde; dieses wurde in einem durch Eis gekühlten Kolben aufgefangen und noch einmal im Kohlendioxidstrom fraktioniert destilliert³⁾.

Da sich bei dieser vorläufigen Reinigung des Broms gezeigt hatte, daß die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Brom erhaltene Säure nur sehr schwer von den sich ausscheidenden Produkten zu trennen ist, wurde weiter folgende Methode zur Reindarstellung der Bromwasserstoffsäure angewandt:

Eine Portion von sorgfältigst gereinigtem, durch Erhitzen

¹⁾ Z. anorg. Chem. 50 (1906), 389.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 78 (1908), 421.

³⁾ Es sei bemerkt, daß bei diesem sowie bei sämtlichen anderen benützten Apparaten die Verschlüsse nur durch gut schließende Glasschliffe bewirkt wurden.

dargestelltem roten Phosphor wurde in einem ausgedämpften Erlenmeyerkolben, wie ihn A. Gutbier und H. Mehler¹⁾ zur Atomgewichtsbestimmung von Wismut angewandt hatten, in unserem reinsten Wasser aufgeschlämmt. Dann wurde mittels des Tropftrichters unter beständigem Schütteln des Kolbens das in der oben beschriebenen Weise gereinigte Brom tropfenweise zugegeben. Das Brom mußte sehr vorsichtig und langsam zugefügt werden, da Vorversuche gezeigt hatten, daß die Einwirkung spontan und unter starker Wärmeentwicklung, manchmal sogar unter Feuererscheinung vor sich geht. Trotz des sehr langsam erfolgenden Zusatzes des Broms erhitzte sich nach längerer Einwirkung der Kolbeninhalt so stark, daß eine Kühlung des Kolbens erforderlich wurde, die durch fließendes Wasser bewirkt wurde. Etwa entweichender Bromwasserstoff wurde durch eine mit reinstem Wasser gefüllte Vorlage aufgenommen, aber zu den weiteren Versuchen nicht verwendet.

Die so erhaltene Bromwasserstoffsäure wurde etwas verdünnt und zur Entfernung des überschüssigen Phosphors durch säurefeste Filter filtriert.

Um die auf so mühsamen Wegen erhaltene Bromwasserstoffsäure von der noch in Lösung befindlichen phosphorigen Säure bzw. Phosphorsäure zu trennen, destillierte man sie aus dem Ölbade. Es braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden, daß nur die mittlere Fraktion aufgefangen und weiterdestilliert wurde, nachdem man sich durch äußerst 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 aber möglich sein konnte, daß trotzdem noch Spuren von Chlor, die nach den bekannten analytischen Methoden nicht mehr nachzuweisen wären, die Säure verunreinigten, wurde die Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von einer geringen Menge einer $\frac{1}{100}$ -Normalkaliumpermanganatlösung nochmals destilliert, wobei wieder nur die mittleren Anteile aufgefangen wurden. Der Apparat, in dem diese Destillationen vorgenommen wurden, bestand aus einem großen Fraktionierkolben

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 78 (1908), 409.

mit langem Hals und Tropfenfänger und aus einem Liebig'schen Glaskühler. Der ganze Apparat war vor dem Gebrauch längere Zeit mit Wasser und dann mit Bromwasserstoffsäure ausgedämpft worden. Um eine Zersetzung der heißen Bromwasserstoffdämpfe durch das Licht zu verhindern, waren sämtliche Glasteile des Apparates mit schwarzem Papier in mehrfacher Lage dicht umwickelt. Die letzte fraktionierte Destillation wurde kurz vor der Verwendung der Säure vorgenommen.

Die zur Auflösung des Palladiums in geringer Menge benötigte Salpetersäure war folgendermaßen gereinigt worden:

Reinste Salpetersäure von E. Merck-Darmstadt, die als einzige Verunreinigung eine Spur Eisen zeigte und chlorfrei war, wurde in kleinen Portionen aus einer Platinretorte destilliert, wobei selbstverständlich wieder nur die mittlere Fraktion weiter benützt wurde. Obwohl nach der Destillation nicht mehr die geringste Spur von Eisen nachgewiesen werden konnte, wurde die Säure nochmals fraktioniert destilliert und schließlich unmittelbar vor dem Gebrauche abermals diesem Reinigungsprozesse unterworfen.

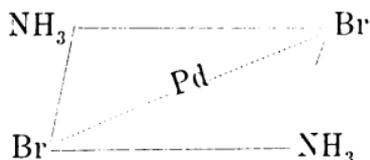
Das bei der Darstellung des Präparats notwendige Ammoniak wurde aus reinem, konzentrierten Ammoniakwasser durch Erhitzen erhalten. Man ließ das zuerst entwickelte Gas entweichen, leitete das dann aufzufangende durch mehrere hohe Trockentürme und ließ es von dem reinsten Wasser unter Eiskühlung absorbieren.

Die verwendeten säurefesten Filter wurden vor dem Gebrauch einige Zeit mit der betr. Flüssigkeit, mit der sie später in Berührung kamen, erschöpfend behandelt, dann mit reinstem Wasser quantitativ ausgewaschen und in Exsikkatoren bis zur Verwendung aufbewahrt.

Darstellung des Analysenmaterials.

Das Palladium wurde in einem ausgedämpften Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade in Bromwasserstoffsäure unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure zu Palladobromid gelöst und die Lösung in einer ausgedämpften Porzellanschale einige Male mit Bromwasserstoffsäure abgeraucht, um die letzten Spuren der 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. Das Palladobromid wurde sodann in möglichst wenig Bromwasserstoffsäure wieder gelöst, und diese Lösung durch ein gehärtetes Filter direkt in eine Platinschale filtriert, die reinstes überschüssiges Ammoniak enthielt. Hierbei entstand ein rötlichbraun gefärbter Niederschlag, das dem Vauquelinschen Salz analoge Bromid, das nach den Untersuchungen von Jörgensen¹⁾ als eine Verbindung von Palladodiamminbromid mit Palladobromid aufzufassen ist, und dem also die Formel $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2 \cdot \text{PdBr}_2$ zukommt. Das Salz färbte sich bei längerem Erhitzen mit dem überschüssigen Ammoniak auf dem Wasserbad gelb, indem es in Palladosamminbromid überging, und löste sich dann klar in Ammoniak auf. Palladosamminbromid zeigt dieselbe prozentuale Zusammensetzung, wie die oben erwähnte, dem Vauquelinschen Salz analoge Bromverbindung und hat nach der Wernerschen Koordinationslehre²⁾ folgende Struktur:



Die schwach gelb gefärbte Lösung des Palladosamminbromids wurde in einen ausgedämpften Erlenmeyerkolben filtriert, der Bromwasserstoffsäure enthielt, wodurch wiederum rein gelbes Palladosamminbromid gefällt wurde. Nachdem das Salz durch Dekantieren mit Wasser vom Ammoniumbromid möglichst befreit worden war, wurde der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Dieser Prozeß — Auflösen des Niederschlags in Ammoniak, Fällen mit Bromwasserstoffsäure und Auswaschen des sich hierbei bildenden Niederschlags — wurde dreimal wiederholt, wobei die Lösung des Materials in dem Ammoniak ausschließlich in Platingefäßen vorgenommen wurde.

¹⁾ Gmelin-Kraut 3, 1235 ff.

²⁾ Vgl. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. (Die Wissenschaft, Heft 8.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1905.

Ebenso wurde mit den anderen Portionen des durch Auflösen des Palladiums erhaltenen Palladobromids verfahren, da die zur Verfügung stehenden Platingefäße nicht groß genug waren, um die ganze Menge des Bromids auf einmal verarbeiten zu können.

Das zuletzt d. h. nach dreimaliger Wiederholung des gesamten Prozesses durch Bromwasserstoffsäure gefällte Produkt wurde durch Dekantieren sorgfältig gewaschen, dann in kleinen Portionen auf säurefeste Filter gebracht und ohne Anwendung der Saugpumpe erschöpfend mit reinstem Wasser ausgewaschen, wobei das Waschwasser zum ersten Male nach ungefähr zwanzigmaligem Auswaschen auf Ammoniumbromid geprüft wurde. Trotzdem hier schon immer die Abwesenheit dieses Salzes erwiesen war, wusch man den Niederschlag ungefähr noch einmal so oft aus, um sicher völlig reines Palladosamminbromid zu bekommen. Der Niederschlag wurde schließlich mittels der Saugpumpe möglichst trocken gesaugt und dann mit einem ausgeglühten Platinspatel in eine Platinschale gebracht, wobei natürlich die am Filter haften gebliebenen Teile nicht berücksichtigt wurden.

Die Schale wurde in einem Schwefelsäureexsikkator längere Zeit im Vakuum belassen und dann im Porzellantrockenschranke auf 105° bis 110° bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz erhitzt; es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Temperatur nie höher stieg.

Infolge des intensiven Auswaschens erhielt ich ein sehr reines Präparat; allerdings ging dabei ein sehr großer Teil des Palladosamminbromids verloren, doch gestattete die reichliche Menge des zur Verfügung stehenden Materials ein derartig verschwenderisches Arbeiten.

Die Reindarstellung des Materials erfolgte in einem Zimmer, das ausschließlich für diese Untersuchung reserviert war.

Wage und Gewichte.

Zur Wägung wurde eine von W. Spoerhase gelieferte Wage benützt, deren Einrichtung in den aus dem Erlanger Laboratorium unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Gutbier ausgeführten Arbeiten bereits öfters geschildert worden ist, so daß ich eine Beschreibung dieses Instruments und des Wägevorgangs nicht nochmals zu geben brauche.

Ausführung der Bestimmungen.

Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen wurde im großen und ganzen dieselbe Methode benützt, wie sie A. Gutbier mit A. Krell und M. Woernle angewendet hat.

Das Verfahren beruht darauf, daß die Palladiumverbindung zunächst durch hoch erhitzten Wasserstoff zersetzt und das so gebildete Metall dann unter Wasserstoff erhitzt wird; nach Beendigung der Reduktion vertreibt man den Wasserstoff aus dem Wasserstoffpalladium durch Kohlendioxyd, in dessen Strome das Metall schließlich noch einmal erhitzt und dann abgekühlt wird.

Ich bediente mich des im Folgenden kurz beschriebenen Reduktionsapparats (Fig. 1).

Wasserstoff wurde in einem mit Steigröhre versehenen Kippschen Apparate (K_1) aus reinstem arsenfreien Zink, das man vorher platinirt hatte, und aus destillierter, verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch zwei Waschflaschen geleitet, von denen die eine mit reiner 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 genauen Regulierung des Gasstromes ein Glashahn (Q_1) 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, und aus reiner verdünnter Salzsäure; das Gas wurde in einer Flasche (W_3) mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen.

Aus der mit Schwefelsäure beschickten Waschflasche (W_4) traten die Gase in eine auf einem kleinen Verbrennungssofen zur Rotglut erhitzte, mit Kupferspiralen gefüllten Verbrennungsröhre (R) und gelangten von hier durch eine mit Palladiumasbest beschickte Kugelhöhre (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 konzentrierter Schwefelsäure (W_5 und 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 Bromwasserstoffsäure mehrere Stunden ausgekocht, dann mit Wasser gereinigt und schließlich in reinem Wasser allein 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, im Exsiccator zwei Stunden an der Wage stehen gelassen und dann zur Wägung gebracht. Dies wurde so oft wiederholt, bis dreimal hintereinander konstantes Gewicht erreicht wurde ¹⁾.

In ein so vorbereitetes Schiffchen wurde die gewünschte Menge des reinsten Palladosamminbromids eingetragen und im Trockenschranke bei 105° je zwei Stunden lang erhitzt; nach abermaligem, zweistündigen Stehen im Wägezimmer wurde das Schiffchen mit Substanz gewogen. Sobald konstantes Gewicht erreicht war, wurde das Schiffchen nun vorsichtig in das Glasrohr eingeschoben, die Apparatur luftdicht verbunden und, nachdem zuvor zur Vermeidung von Knallgas alle Luft durch Kohlen säure 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, wie die des Palladosamminchlorids, außerordentlich ruhig, indem sich das durch Katalyse gebildete schneeweiße Bromammonium langsam verflüchtigt, und sich in Gestalt kleiner, seidenglänzender Kristalle teils auf dem

¹⁾ Es ist bekannt, daß Porzellengerätschaften außerordentlich lange im Gebläsefeuer ausgeglüht werden müssen, ehe sie konstantes Gewicht zeigen.

umzusetzten Palladosamminbromid, teils an den Wandungen der Röhre niederschlägt.

So einfach die Schilderung dieses Prozesses klingt, so fanden wir trotzdem, daß er mit größter Aufmerksamkeit verfolgt werden muß. Die Zersetzung des Bromids darf ausschließlich durch den heißen Gasstrom erfolgen und 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, wobei nunmehr auch das Schiffchen selbst erhitzt werden kann. Sobald sich das reduzierte Metall als rein erwies, trieb man das Bromammonium durch Erhitzen in der Röhre weit von dem Porzellanschiffchen fort, um ein Zurücksублиmieren in das Palladium zu verhindern.

Das so erhaltene Palladium ist bekanntlich mit Wasserstoff beladen, gibt diesen aber, wie die zahlreichen im Erlanger Laboratorium ausgeführten Untersuchungen gelehrt haben, ab, wenn es im Kohlendioxydstrome schwach erhitzt wird, und zwar ohne daß das Kohlendioxyd irgendwie auf das Palladium einwirkt oder von ihm absorbiert wird. Durch den oben beschriebenen Apparat war es mir nun möglich, sofort durch Schließen des Hahns Q_1 und Öffnen des Hahnes Q_2 den Wasserstoffstrom abzustellen und reines Kohlendioxyd über das Palladium zu leiten, ohne daß das Metall dabei mit der Luft in Berührung kam.

Nachdem also das Palladosamminbromid zersetzt und das entstandene Bromammonium vom Schiffchen weggetrieben war, ließ man das Metall kurze Zeit im Wasserstoffstrom abkühlen (auf ungefähr 200°): dann leitete man durch entsprechende Stellung der Hähne Q_1 und Q_2 das reine Kohlendioxyd darüber und erhitze das Schiffchen noch einmal, um den Wasserstoff vollständig zu vertreiben. Man ließ das Schiffchen unter Kohlendioxyd erkalten, öffnete den Apparat bei T^1) und schob das Wägeröhrchen ein wenig in das Reduktionsrohr ein; dann führten wir das Schiffchen mit Hilfe einer langen aus einem Glasstabe und dickem Platindrahte gebildeten Zange in das Wägeröhrchen über, ver-

¹) Herr Dr. Paul Haas hat mich gebeten, mitzuteilen, daß in seiner Dissertation bei der hierher gehörigen Beschreibung ein sinnstörender Druckfehler übersehen worden ist, indem dort statt T leider C_2 gedruckt ist.

drängten aus letzterem die Kohlensäure durch reine trockene und kohlensäurefreie Luft und wogen nach zwei Stunden. Der ganze Prozeß wurde so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war

Daß dieses so erhaltene Palladium frei von Gasen auf seiner Oberfläche war, wurde in jedem Falle folgendermaßen nachgewiesen: das Schiffchen wurde, nachdem Gewichtskonstanz eingetreten war, in eine schwer schmelzbare Glasröhre gebracht, die an einem Ende zugeschmolzen war, während sie am anderen Ende durch einen gasdicht eingeschlifften Glashahn verschlossen werden konnte. Dieses Rohr wurde mittelst eines Rückschlagventils und einer mit echtem Blattgold gefüllten Kugelhöhre mit einer Sprengelschen Quecksilberluftpumpe verbunden. Sobald Sprengelsches Vakuum erreicht war, wurde das Rohr in seiner ganzen Länge ziemlich stark erhitzt; man konnte dabei aber weder ein Gas auspumpen noch auch nach dem Erkalten des Schiffchens im Vakuum eine Gewichtsveränderung konstatieren. Es ist also abermals nachgewiesen worden, daß unter den von uns gewählten Bedingungen das Palladium rein und frei von irgendwelchen Gasen erhalten wird.

Resultate.

Alles, was zur Beurteilung der von mir ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen irgendwie von Wichtigkeit erscheint, habe ich kurz mitgeteilt. Ich kann nun dazu übergehen, über die von mir erhaltenen Resultate zu berichten.

Einem mir von Herrn Prof. Dr. A. Gutbier persönlich ausgesprochenen Wunsche folgend, möchte ich aber vorher noch auf eine bisher nicht veröffentlichte eingehende Untersuchung hinweisen, die Herr Prof. Dr. A. Gutbier persönlich ausgeführt hat, und die sich auf den Nachweis der absoluten Reinheit der im Erlanger Laboratorium zu Zwecken der Atomgewichtsbestimmung analysierten beiden Palladiumverbindungen, des Palladosamminchlorids und -bromids beziehen.

Man weiß auf Grund der klassischen Untersuchungen von Stas, von Seubert und derjenigen von Richards und seinen Mitarbeitern, wie außerordentlich schwierig es ist, Verbindungen wasserfrei zu erhalten. Durch die im Erlanger Laboratorium

ausgeführten Arbeiten über das Atomgewicht des Tellurs, des Wismuts, des Palladiums, des Rhodiums, des Iridiums, des Rutheniums, des Platins, des Osmiums, des Broms und anderer Elemente, über die teils schon berichtet worden ist, teils Näheres in nicht allzu ferner Zeit mitgeteilt werden wird, ist Herr Prof. Dr. A. Gutbier veranlaßt worden, einem etwaigen Wassergehalte der analysierten Verbindungen sein ganz besonderes Interesse zuzuwenden. Sind doch zahlreiche Reihen von Bestimmungen, namentlich auf dem Gebiete der Platinmetalle, im Erlanger Laboratorium daran gescheitert, daß man keine Möglichkeit erkennen konnte, die zur Analyse versuchsweise angewandten Verbindungen absolut wasserfrei zu gewinnen.

Es war zu befürchten, daß auch Palladosamminchlorid und -bromid zum Einschlusse von, wenn auch noch so geringen Mengen Wassers befähigt sein könnten, aber die sorgfältigen, von Herrn Prof. Dr. A. Gutbier ausgeführten Versuche haben erkennen lassen, das diese Verbindungen absolut wasserfrei erhalten werden, sobald man sie in der Weise darstellt und behandelt, wie es in den aus dem Erlanger Laboratorium erschienenen Abhandlungen beschrieben worden ist.

Im Verlaufe der Gutbierschen Untersuchungen über das Palladium sind die beiden genannten Verbindungen ja öfter als einhundertmal dargestellt worden, und in keinem einzigen Falle konnte auch nur die geringste Spur von Wasser in den Präparaten nachgewiesen werden; die überaus zahlreichen, nach den verschiedensten Verfahren ausgeführten exakten Analysen von Palladosamminchlorid und -bromid haben immer nur das eine Ergebnis gehabt, daß diese Verbindungen, wenn sie nach der von uns benützten Methode rein dargestellt wurden, der Zusammensetzung $\text{Pd}[\text{NH}_3]_2\text{Cl}_2$ und $\text{Pd}[\text{NH}_3]_2\text{Br}_2$ absolut entsprechen¹⁾.

Anders verhält es sich mit den Ammoniumtetrahalogenopalladoaten, über deren Eigenschaften A. Gutbier und A. Krell

¹⁾ Herr Prof. Dr. A. Gutbier hat, wie er mir mitteilt, die Absicht, auf diese Untersuchungen zurückzukommen, wenn die Atomgewichtsbestimmungen aller Platinmetalle, die unter seiner Leitung jetzt ausgeführt werden und bald der Beendigung entgegen gehen, von ihm publiziert werden.

in Krells Dissertation¹⁾ bereits berichtet haben; es ist unmöglich, diese Verbindungen im Zustande absoluter Reinheit zu gewinnen.

Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Zunächst wurden alle diejenigen Korrekturen angebracht, die sich aus der von der Normal-Eichungskommission in Berlin ausgearbeiteten Tabelle für die Gewichte der Erlanger Wage ergeben. Zu den weiteren Berechnungen bediente man sich, wie immer im Erlanger Laboratorium, der bekannten Formel:

$$M = m + M_1 \frac{\lambda}{s_1} + M_2 \frac{\lambda}{s_2} - m_1 \frac{\lambda}{\sigma_1} - m_2 \frac{\lambda}{\sigma_2}.$$

Man setzte für die spezifischen Gewichte folgende Zahlen ein: Luft = 0,0012, Messing = 8,0, Platin = 21,4, Porzellan = 2,5, Palladosamminbromid = 2,55²⁾ und Palladium = 11,8.

Das Atomgewicht wurde folgendermaßen berechnet:

Bezeichnet man mit a die angewandte Menge der Analysesubstanz und mit g die gefundene Menge des Palladiums, so gibt $a - g = m$ die Menge des durch die katalytische Wirkung des fein verteilten Metalls in Form von Ammoniumbromid verflüchtigten Ammoniaks und Broms an; m entspricht also $2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ Br}$.

Es gilt also die Gleichung:

$$m : g = 2 (\text{NH}_3 \cdot \text{Br}) : x,$$

wobei x das gesuchte Atomgewicht ist; hieraus folgt:

$$x = \frac{2(\text{NH}_3 \cdot \text{Br}) \cdot g}{m},$$

oder wenn wir — unter der Annahme, daß $\text{N} = 14,037$ ³⁾, $\text{Br} = 79,953$ ⁴⁾ und $\text{H} = 1,008$ ist⁵⁾ — die Zahl für das Molekulargewicht $2(\text{NH}_3 \cdot \text{Br}) = 194,028$ einsetzen:

$$x = \frac{g}{m} \cdot 194,028.$$

¹⁾ Erlangen 1905.

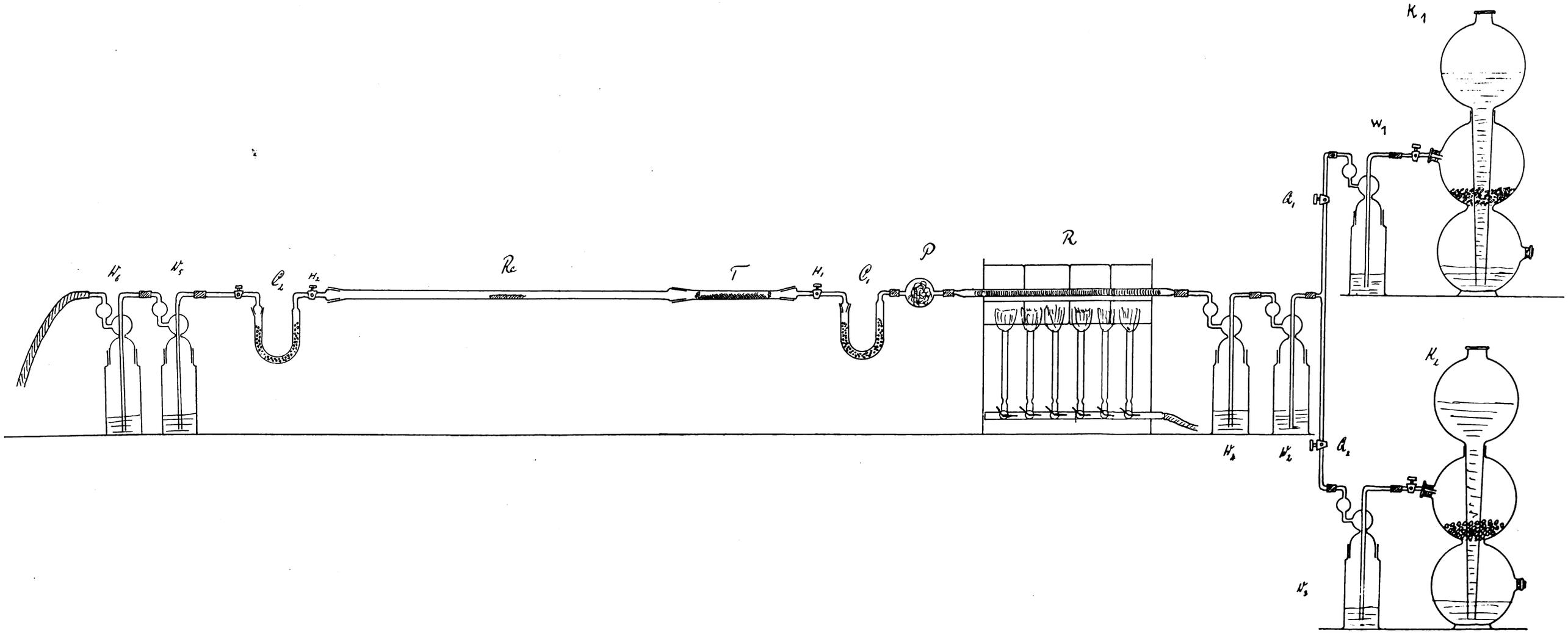
²⁾ Vgl. P. Haas. Inaug.-Diss. Erlangen 1908.

³⁾ Th. W. Richards und G. S. Forbes. Z. anorg. Chem. 55 (1907), 34.

⁴⁾ G. P. Baxter. Z. anorg. Chem. 50 (1906), 389.

⁵⁾ Der Stickstoffwert 14,037 wurde deshalb angenommen, weil er über für das Atomgewicht des Silbers heute noch angenommenen Zahl 107,930

Fig. 1.





Erhalten wurden folgende Resultate:

Nr.	Angewandt g Pd[NH ₃] ₂ Br ₂ .	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht.
1	3,32462	1,17984	35,488	106,73
2	2,68383	0,95245	35,488	106,74
3	1,40117	0,49731	35,492	106,76
4	2,61673	0,92877	35,494	106,76
5	2,64229	0,93787	35,495	106,77
6	2,54424	0,90293	35,489	106,74
7	2,00456	0,71143	35,491	106,75

Mittel 106,7₆

Herr P. Haas¹⁾ erhielt bei der Analyse derselben Verbindung folgende Werte:

Nr.	Angewandt g Pd[NH ₃] ₂ Br ₂ .	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht.
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

Haas hat schon darauf hingewiesen, daß die von ihm — und das gleiche gilt auch von mir — erhaltenen Werte sich nicht ohne weiteres mit dem auf eine andere Stickstoffzahl berechneten Bestimmungen, die A. Gutbier mit A. Krell und M. Woernle ausgeführt hat, vergleichen lassen.

Herr Prof. Dr. A. Gutbier hat mir freundlichst die folgenden Tabellen überlassen, in welchen sich die bei der Analyse

entspricht; infolgedessen waren wir auch darauf angewiesen, mit dem von G. P. Baxter für das Atomgewicht des Broms aufgestellten Werte 79,953, der ebenfalls auf $A_g = 107,930$ bezogen ist, zu rechnen.

¹⁾ Vgl. dessen Dissertation. Erlangen 1908.

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 und M. Woernle folgende Zahlen:

I. Bei der Reduktion von Palladosamminchlorid im Wasserstoffstrome:

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Br_2$.	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht.
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:

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Cl_2$.	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht.
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 auf diesen Atomgewichtsbestimmungen beträgt somit 106,748, und das ist ein Wert, der mit der von Herrn P. Haas und von mir gefundenen Mittelzahl 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.

Es war nur noch zu ermitteln, welchen Wert unter Annahme von $N = 14,037$ und $Cl = 35,473$ die von R. Amberg

ausgeführten Bestimmungen ergeben würden. Ich habe seine Zahlen auf diese Werte umgerechnet und gefunden, daß seine Bestimmungen — Amberg wandte 23,51777 g Palladosamminchlorid an und gewann 11,85109 g Palladium — das Atomgewicht des Palladiums zu 106,72 ergeben, einer Zahl also, die der im Erlanger Laboratorium als Mittel aus 24 Analysen erhaltenen ziemlich nahe kommt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Gutbier für die Anregung zu dieser Arbeit und für die tatkräftige Unterstützung bei der Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen 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: 1908

Band/Volume: [40](#)

Autor(en)/Author(s): Gebhardt Heinrich

Artikel/Article: [Das Atomgewicht des Palladiums. 65-83](#)