Doppelbromüre von Palladium.

Von

EDGAR F. SMITH und DANIEL L. WALLACE.

BONSDORFF¹ war einer der ersten Chemiker, welche die Darstellung von Doppelhaloidsalzen des Palladiums mit anderen Metallen versuchten. Aufser der einfachen Erwähnung der Thatsache, dafs er Palladiumbromid durch die Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure auf das Metall erhielt; ferner, dafs die auf diese Weise erhaltene Verbindung sich, allem Anschein nach, „mit den Bromiden elektropositiver Metalle“ verband, und dafs er Doppelsalze derselben mit den Chloriden von Kalium, Baryum, Magnesium und Zink darstellte, haben wir keine weiteren Berichte über obigen Gegenstand auffinden können. Es scheint, als ob BONSDORFF keine der von ihm dargestellten Doppelhaloide analysiert hätte. Da wir wünschten, ein Salz, oder Salze von Palladium zu finden, welche für die Bestimmung des Atomgewichts von Palladium geeignet wären, aber zu diesem Zweck noch nicht angewandt wurden, so stellten wir verschiedene Doppelbromide dieses Metalles dar, in der Hoffnung, eine oder vielleicht mehrere Verbindungen unter ihnen zu finden, welche für diesen Zweck brauchbar wären.

Sehr reines metallisches Palladium wurde daher in einem Gemisch von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure aufgelöst, der Rückstand mit Bromwasserstoffsäure befeuchtet und auf dem Wasserbad wiederholt zur Trockne eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene, rotbraune Palladiumbromid war in bromwasserstoffhaltigem Wasser leicht löslich.

Gewogene Quantitäten dieses trockenen Bromids wurden mit äquivalenten Mengen der metallischen Bromide in bromwasserstoffhaltigem Wasser aufgelöst. Beim Abdampfen der Lösung wurden krystallinische Rückstände erhalten, welche stets in Wasser aufgelöst und umkrystallisiert wurden.

Kalium-Palladium-Bromür.

Dieses Salz schied sich aus wässriger Lösung in glänzenden rötlichbraunen Nadeln ab. Es ist wasserfrei, sehr beständig und

¹ *Pogg. Ann.* [1] N. F. 19, 347.

verändert sich nicht an der Luft. Bei der Analyse bedienten wir uns zur Bestimmung des Palladiums der von FRENKEL¹ angegebenen Methode. Beim Einhalten dieser Vorschriften kann das Brom palladiumfrei mittelst salpetersauren Silbers niedergeschlagen werden.

Analyse. — 0.4930 g trockenen Materials gab 0.1045 g metallisches Palladium, gleich 21.19 % Pd und 0.7428 g Bromsilber, gleich 63.79 % Br, während die Theorie 21.12 % Pd und 63.50 % Br für K_2PdBr_4 verlangt.

Eine zweite Portion der Substanz, welche 0.2613 g wog, wurde im Wasserstoffstrom gelinde erhitzt und der Rückstand nach dem Abkühlen mit heissem Wasser ausgezogen. Beim Verdampfen dieser wässrigen Lösung zur Trockne wurden 0.1251 g Bromkalium erhalten. Dieser Betrag ist gleich 15.58 %, während die Theorie für dieses Doppelsalz 15.45 % Bromkalium fordert.

In der Hoffnung, durch Hinzugabe von Brom zu der wässrigen Lösung des obigen Salzes und Digerieren derselben mit diesem Reagens bei einer 70° nicht überschreitenden Temperatur möglicherweise ein Salz von der Formel K_2PdBr_6 zu erhalten, führten wir verschiedene Versuche dieser Art aus. Das Resultat entsprach nicht unseren Erwartungen, da das Produkt in der That ein Salz von einfacherer Zusammensetzung — K_2PdBr_4 mit zwei Molekülen Krystallwasser — $K_2PdBr_4 + 2H_2O$ war. Es schied sich in langen, dunkelbraunen, glänzenden Nadeln ab, welche an der Luft sehr schnell ihren Glanz verlieren, undurchsichtig werden und eine rötlichbraune Farbe annehmen. Infolge der rapiden Krystallwasserabgabe kommen die analytischen Resultate den theoretischen Erfordernissen nicht so nahe, als sich wohl erwarten liefse.

Analyse. — 0.3235 g Substanz gaben 0.0660 g oder 20.37 % metallisches Palladium, ferner 0.4565 g Bromsilber, gleich 60.00 % Brom und 0.0201 g Wasser, gleich 6.21 %. Die Formel $K_2PdBr_4 + 2H_2O$ verlangt 19.71 % Pd, 59.2 % Br und 6.65 % H_2O .

Ammonium-Palladium-Bromür.

Dieses Salz krystallisiert in schönen, grossen, olivenbraun gefärbten Krystallen, welche anscheinend einen orthorhombischen Habitus besitzen. Sie sind wasserfrei und völlig beständig an der Luft, und haben etwa dieselbe Löslichkeit wie das entsprechende Kaliumsalz.

Analyse. — 0.2528 g trockener Substanz gaben 0.0585 g metallisches Palladium, gleich 23.14 % und 0.4090 g Bromsilber, gleich 68.82 % Brom, während der theoretische Prozentsatz für Pd = 22.91 und für Brom = 69.17 ist.

Da dieses Salz, sowie das entsprechende Kaliumsalz wasserfrei ist und beide ohne grosse Schwierigkeit in reinem Zustande erhalten

¹ Diese Zeitschr., 1, 229.

werden können, so beabsichtigen wir, dieselben für eine fernere Bestimmung des Palladiumatomgewichtes zu benutzen.

Natrium-Palladium-Bromür.

Bei der Bereitung dieses Salzes stießen wir auf große Schwierigkeiten und nur wenn die äquivalente Mengen von Natrium- und Palladium-Bromid enthaltende Lösung im Vakuum-Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit aufgestellt wurde, schied sich das Salz in großen, tiefrot gefärbten Tafeln ab, welche sich als äußerst zerfließlich erwiesen. Die Analyse mußte daher mit unvollständig getrocknetem Material vorgenommen werden. Infolge eines Unfalles sind wir nicht im Stande, eine Angabe über den Bromgehalt zu machen, und beschränken uns daher auf die Angabe der Palladium- und Wasserprocente, welche 19.68 % Pd und 14.67 % H₂O betragen. Ein Salz von der Zusammensetzung Na₂PdBr₄ + 4½ H₂O würde 19.25 % Pd und 14.63 % H₂O erfordern.

Dieses Salz ist sehr zerfließlich und zwar in höherem Grade als das entsprechende Doppelchlorid von Natrium und Palladium.

Strontium-Palladium-Bromür.

Die Lösung dieses Salzes stand ebenfalls mehrere Tage lang, bevor man Krystalle sich ausscheiden sah. Dieselben bestehen aus kurzen schwarzen Prismen, welche luftbeständig sind.

Analyse. — 0.2256 g lufttrockener Substanz gaben 0.0366 g Pd oder 16.22 % und 0.2643 g Bromsilber, oder 49.82 % Br, sowie 0.0679 g schwefelsaures Strontium, gleich 14.09 % Sr.

Eine zweite Analyse gab 0.0518 g Pd oder 16.79 %, 0.3595 g Bromsilber oder 49.57 % Brom, 0.0861 g schwefelsaures Strontium, gleich 13.29 % Sr und 0.0544 g Wasser, entsprechend 17.63 %.

Ein Salz von der Zusammensetzung SrBr₂.PdBr₂ + 6H₂O würde verlangen:

17.11 %	Pd
13.99 %	Sr
51.47 %	Br
17.37 %	H ₂ O

Die Abweichung im Brombetrage glauben wir einem geringen Verlust dieses Körpers beim Trocknen zuschreiben zu müssen.

Mangan-Palladium-Bromür.

Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und schied sich wie die beiden vorhergehenden Salze erst nach langem Stehen aus

seiner wässerigen Lösung aus. Seine Krystallform ist anscheinend der des Ammoniumsalzes gleich. Die Krystalle sind mattschwarz.

Analyse. — 0.1829 g lufttrockener Substanz wurden sorgfältig in einem Luftbade erhitzt, bis das Gewicht konstant blieb. Der Verlust an Wasser betrug 20.39 $\%$. Der wasserfreie Rückstand wurde dann bei mäßiger Temperatur der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die Masse mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Das schwammige Palladium wog 0.0331 g, gleich 18.09 $\%$ Pd. Das Filtrat von dem Palladium ergab 9.29 $\%$ Mangan.

Diese Resultate zeigen die Existenz eines Salzes von der Formel $\text{MnPdBr}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ an, welches verlangen würde:

17.52 $\%$ Pd
9.05 $\%$ Mn
20.73 $\%$ H_2O

Es wurde ein Versuch gemacht, die Doppelhaloidsalze von Zink und Kadmium mit Palladium darzustellen, jedoch krystallisierten die Produkte so schlecht, daß die Analyse derselben aufgegeben wurde.

Universität von Pennsylvanien, 25. April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1894.