

## Krystallografisk-kemiske Undersøgelser over Dobbelthaloïdsaltene.

Af **Haldor Topsøe.** \*)

### 4. Nogle Palladchloriddobbeltsalte.

Berzelius har i sine Undersøgelser over Palladium og de Salte paa flere Steder fremhævet Analogien mellem Platin og Palladium i deres forskjellige Forbindelser. Denne Overensstemmelse viser sig ogsaa i Chloridernes Forhold til Chlorkalium og Chlorammonium, med hvilke de danne tungopløselige, regulært krystalliserende Dobbeltsalte. For Palladiumsaltenes Vedkommende har Berzelius vel indskrænket sig til Iagttagelsen af de krystalliniske, af mikroskopiske Oktaëdre bestaaende Bundfald, som dannes naar der til en Opløsning af Palladium i Kongevand sættes Opløsninger af Chlorkalium og Chlorammonium, idet han uden egentlig Undersøgelse antog disse Bundfald for at være analoge med dem, der under lignende Forhold dannes i en Platinchloridopløsning.

Der foreligger saaledes ikke nogen bestemt paavist krystallografisk-kemisk Analogi mellem Platin- og Palladiumforbindelserne, og jeg har derfor forsøgt at fremstille nogle Palladiumchloriddobbeltsalte, og har da her fundet den fuldstændigste Bekræftelse paa den antagne Analogi mellem Platin og Palladium, idet dette sidste ikke alene danner regulære Kalium og Ammoniumforbindelser af Formlen  $Pd Cl^3 \cdot 2 R Cl$ , men ogsaa med Magnesiummetallens Metaller danner de karakteristiske hexagonale Forbindelser  $Pd Cl^4 \cdot R Cl^2 + 6 H^2 O$ .

Disse Undersøgelser have selvfølgelig ikke kunnet faa nogen stor Udstrækning paa Grund af Palladiummetallets overordenlige Kostbarhed, der kun har tilladt mig at arbejde med et Par Gram

\*) See S. 232.

som Hr. Professor Thomsen med sin sædvanlige Velvillie og Imødekommenhed har stillet til min Raadighed af Universitetslaboratoriets ringe Beholdning.

Til Fremstillingen af Palladchloriddobbeltsaltene maa man efter at have opløst Palladium'et i Kongevand eller Salpetersyre og derpaa ved Chlorbrinte at have uddrevet Salpetersyren, fuldstændig mætte Opløsningen med Chlor førend det andet Chlorid tilsættes, og lade Opløsningen langsomt fordampe ved almindelig Temperatur over Svovlsyre, idet man ogsaa under Fordampningen af og til maa lede Chlor gennem Vædsken. Anvendes ikke disse Forsigtighedsregler, sønderdeles Palladchloridet, og man faar da væsenlig kun Dobbeltsalte af Palladforchloret udkrystalliserede.

Ammonium- og Kaliumsaltene fremstilles ved at fælde en med Chlor mættet Palladiumopløsning med concentrerede Opløsninger af Chlorkalium og Chlorammonium og derpaa udvaske det krystallinske Bundfald med koldt Vand.

Palladchloridets Dobbeltsalte udmærke sig ved en smuk højrød eller karmoisinrød Farve, der minder om Platinbromiddobbeltsaltene Farve. De ere langt lettere opløselige i Vand end de tilsvarende Platinforbindelser, og dekomponeres yderst let under Dannelsen af Palladforchlor. Kalium- og Ammoniumforbindelserne sønderdeles, naar deres Opløsninger opvarmes, medens de, der indeholde tunge Metaller, allerede sønderdeles ved Henstand. Af denne Grund maa Opløsningernes Fordampning foretages ved almindelig Temperatur og under stadig Mætning med Chlor.

1.  $Pd Cl^4 . 2K Cl$ .

Højrødt krystallinsk Bundfald bestaaende af mikroskopiske Oktaedre med underordnede Terningflader.

Vægtfylde = 2.738.

0.650 <sup>gr.</sup> efterlod ved Glødning i en Strøm af Brint og Udludning af Resten 0.173 <sup>gr.</sup> Palladium = 26.62 pCt.

Til Formlen svarer 26.80 pCt. Palladium.

2.  $Pd Cl^4 . 2 Am Cl$ .

Højrodt krystallinisk Bundfald, bestaaende af mikroskopiske regulære Oktaëdre med Spor af Terningflader.

Vægtfylde = 2.418.

0.4435 gr. efterlod ved Glødning i Brint 0.1315 gr. Palladium = 29.65 pCt.

Den angivne Formel udkræver 29.98 pCt.

3.  $Pd Cl^4 . Mg Cl^2 + 6 H^2 O$ .

Karmoisinrøde, henflydende orthohexagonale Kombinationer af et Prisme af 2den Orden og et Rhomboëder med Polkantvinkel af omtrent 127°.

Vægtfylde = 2.124.

0.580 gr. blev langsom ophedet til stærk Glødning, til Slutning i en Brintstrøm. Resten = 0.1855 blev behandlet med meget fortyndet Saltsyre og efterlod 0.1285 gr. Palladium, til hvilke maa føjes 0.005 gr., som var opløst af Saltsyren og blev udfældet med Svovlbrinte. I Filtratet blev Magnesia bestemt paa almindelig Maade: 0.149 gr. pyrofosforsur Magnesia.

Til den angivne Formel svarer:

|           |       |         |
|-----------|-------|---------|
|           |       | Fundet. |
| Palladium | 23.60 | 23.03   |
| Magnium   | 5.32  | 5.57.   |

4.  $Pd Cl^4 . Ni Cl + 6 H^2 O$ 

Orthohexagonale Kombinationer af et Prisme af 2den Orden og et Rhomboëder paa c. 127° 14'. Saltet er yderst henflydende; dets Farve er brunligrød.

Vægtfylde = 2.353.

1.030 gr. udfældet med Svovlbrinte; Svovlpalladium'et glødet i Brint efterlod 0.220 gr. Palladium = 21,36 pCt.

Den angivne Formel udkræver 21.92 pCt. Palladium.

5.  $Pd Cl^4 . Zn Cl^2 + 6 H^2 O$ 

Orthohexagonale Kombinationer af et Prisme af 2den

Orden og et Rhomboëder paa c.  $127^{\circ} 10'$ . Saltet er noget henflydende og har en smuk højrød Farve.

Vægtfylde = 2.359.

1.0985<sup>gr.</sup> blev udfældet med Svovlbrinte; og Svovlpalladium'et glødet i en Brintstrøm. Zinken blev i Filtratet fra Svovlpalladium'et udfældet med kulsurt Natron. Jeg erholdt 0.2345<sup>gr.</sup> Palladium og 0,182<sup>gr.</sup> Zink.

Til den angivne Formel svarer:

|                 | Fundet. |
|-----------------|---------|
| Palladium 21.63 | 21.35   |
| Zink 13.23      | 13.30.  |

Foruden disse Forbindelser har jeg fremstillet et tilsvarende Mangansalt, som imidlertid er saa ustadigt, at Opløsningen, uagtet den blev jevnlig mættet med Chlor, stedse gav en Blanding af Chloriddobbeltsaltet og Palladforchlor-Chlormangan, saaledes at der her ikke kunde være Tale om nogen Undersøgelse. Saltets krystallografiske Forhold angive imidlertid, at det er analogt med de andre Salte af Formlen  $Pd Cl^4 \cdot R Cl^2 + 6 H^2 O$ .

Af denne Undersøgelse fremgaar altsaa tydeligt, at Palladium udviser en fuldstændig Overensstemmelse mellem Platinet — et Forhold, som ogsaa fremtræder i deres Forbindelsers Rumfylde, der ere fuldstændig analoge uagtet den betydelige Forskjel mellem Størrelsen af Platinets og Palladium'ets Atomtal.

Dette ses af følgende Sammenligning.

|                                   |               |       |
|-----------------------------------|---------------|-------|
| $Pd Cl^4 \cdot 2 Am Cl$           | har Rumfylden | 147.1 |
| $Pt Cl^4 \cdot 2 Am Cl$           | —             | 148.6 |
| $Pd Cl^4 \cdot 2 K Cl$            | —             | 145.3 |
| $Pt Cl^4 \cdot 2 K Cl$            | —             | 136.2 |
| $Pd Cl^4 \cdot Mg Cl^2 + 6 H^2 O$ | —             | 212.6 |
| $Pt Cl^4 \cdot Mg Cl^2 + 6 H^2 O$ | —             | 222.6 |
| $Pd Cl^4 \cdot Ni Cl^2 + 6 H^2 O$ | —             | 206.7 |
| $Pt Cl^4 \cdot Ni Cl^2 + 6 H^2 O$ | —             | 206.3 |
| $Pd Cl^4 \cdot Zn Cl^2 + 6 H^2 O$ | —             | 208.9 |
| $Pt Cl^4 \cdot Zn Cl^2 + 6 H^2 O$ | —             | 214.8 |