

29. Theodor Wilm: Ueber Palladiumoxydul.

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Ueber die Oxyde des Palladiums, sowie über das Verhalten des Palladiums in Luft bei höherer Temperatur enthalten die meisten Lehr- und Handbücher der Chemie ziemlich veraltete, seither kaum controllirte, zum Theil widersprechende Angaben. — Allgemein wird das Palladium als ein dem Platin ähnliches, doch in der Farbe dunkleres Metall geschildert, welches beim Erhitzen an der Luft oberflächlich blau anlaufen soll, ohne dass diese Erscheinung von einer nachweisbaren Gewichtszunahme begleitet sei ¹⁾. Wasserstoff soll diesen Anflug schon bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan reduciren und die ursprüngliche Färbung des Metalls wiederherstellen. Leider ist dabei nirgends angegeben, in welcher Form sich das Metall befunden hat, d. h. ob als Palladiumschwamm oder vorher geschmolzen und gewalzt in Form von Blech. Endlich soll das durch Erhitzen an der Luft oberflächlich oxydirte Metall bei höherer Temperatur (welcher?) wieder zersetzt und zu oxydfreiem Palladium werden.

Schon vor längerer Zeit mit der Darstellung und Untersuchung verschiedener Oxydationsstufen des Rhodiums, über welche ich bald zu berichten hoffe, beschäftigt, habe ich im Anschluss daran das Verhalten des Palladiums bei höherer Temperatur in der Luft und in Sauerstoff geprüft und erlaube mir in Kürze Folgendes darüber mitzutheilen.

Zu den Versuchen habe ich vorläufig das Metall nur als Schwamm angewandt, dargestellt durch Erhitzen von Palladosammoniumchlorid, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, zuerst an der Luft und darauf in Wasserstoff. Letzteres ist durchaus nöthig, will man das Metall ganz oxydfrei haben; in dieser Form gleicht es vollkommen dem Platinschwamm, besitzt aber namentlich nach kurzem Ueberleiten von Wasserstoff ein silberweisseres Ansehen als jener.

Unter den in Gmelin-Kraut's Handbuch (loc. citat.) angeführten Eigenschaften des Palladiums findet sich über dessen Verhalten bei längerem schwachen Glühen an der Luft nur eine Angabe von Cock, nach welcher es dabei mit einer bröckligen Rinde von braunem Oxydul bedeckt würde; bis auf die Farbe des entstehenden Oxydes kann ich diese Angabe bestätigen, wie ich aber gleich zeigen werde, verläuft die Oxydation nicht oberflächlich, sondern geht durch die ganze Masse des Metallschwammes, namentlich vollständig aber in einer Sauerstoffatmosphäre und zwar bis zur Bildung des Oxyduls von der Zusammensetzung PdO .

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. III, 1223.

Erhitzt man frisch reducirten Palladiumschwamm in einem offenen Porcellantiegel an der Luft über einem gewöhnlichen Gasbrenner, so färbt sich das Metall schnell dunkler und läuft bald in allen möglichen Farben von schwarzbraun, violett, dunkelblau und grünblau an. Die Gewichtszunahme ist schon in verhältnissmässig kurzer Zeit eine beträchtliche und betrug z. B. in einem Falle bei ca. 1 g Palladium nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden an 0.03—0.04 g. Durch weiteres Erhitzen wird die Färbung des Schwamms eine homogenere und bleibt endlich trotz anhaltendem nicht zu starkem Glühen eine dunkelgraugrüne mit einem Stich in's bläuliche. Da, wie weiter unten gezeigt wird, das gebildete Oxyd durch sehr hohe Temperatur zersetzt wird, so gelingt es nicht, die Oxydation durch Glühen im offenen Tiegel an der Luft bis zu constantem Gewicht zu treiben; doch gelangt man, indem die Gewichtszunahme von Zeit zu Zeit bestimmt wird, bei nicht zu starkem Erhitzen, etwa bei anfangender dunkler Rothgluth, zu einer Grenze, bei welcher das Product ziemlich genau der Zusammensetzung eines Suboxyduls von der Formel Pd_2O entspricht, wie beispielsweise folgender Versuch ergab: aus 0.9667 g Palladiumschwamm wurden nach ungefähr vierstündigem Glühen bald auf kleinerer bald auf grösserer Flamme 1.0392 g; demnach enthielt das gebildete Oxyd 93.02 pCt. Pd und 6.89 pCt. O (aus der Differenz) während sich für Pd_2O ($\text{Pd} = 106$) 92.99 pCt. Pd und 7.01 pCt. O berechnen.

Dem äusseren homogenen Ansehen nach könnte man dieses Product, unter dem Mikroskop betrachtet, wobei es selbst in zerriebenem Zustande kaum deutliche metallglänzende unoxydirte Partikelchen in dunkelblaugrün schimmernder Masse erkennen lässt, anfangs für das wirkliche Suboxydul Pd_2O halten, wenn nicht schon ein weiteres Glühen eine steigende Gewichtsveränderung bewirkte, was auf die Wahrscheinlichkeit deutet, dass man in diesem Stadium der Oxydation nur ein Gemenge des Oxyduls PdO mit Metall im Verhältnisse von $\text{PdO} + \text{Pd}$ vor sich hat. In der That zeigt sich die Nichthomogenität schon beim achtsamen Zerreiben der oxydirten Stücke im Achatmörser, wobei der grösste Theil derselben freilich sehr leicht zu einem gleichförmig aussehenden dunkelgrüngrauen Pulver zerfällt, andere Stückchen aber sich wie Metallschwamm nicht zerreiben, sondern zu metallisch glänzenden grauen Massen zusammendrücken lassen. Noch schlagender beweist aber das Vorhandensein eines Gemenges von Oxydul mit Metall das Verhalten der Masse zu Säuren; denn, da das Oxydul an und für sich beim Kochen in Säuren und sogar Königswasser absolut unlöslich ist, so genügt nur ein Uebergiessen des vermeintlichen Suboxyduls Pd_2O mit Salpetersäure, um sofort durch die charakteristische Braunfärbung der Säure schon in der Kälte die Gegenwart von noch unoxydirtem Palladium nachzuweisen. Behandelt man zur vollständigen Entfernung alles Me-

talls die ganze oxydirte Masse am besten mit Königswasser, welches Palladium ausserordentlich leicht löst, filtrirt vom rückständigen graugrünen Pulver ab, wäscht dieses gut aus und trocknet es, so zeigt die Analyse, dass dasselbe vollkommen mit der Zusammensetzung des Oxyduls PdO übereinstimmt, wie man es noch einfacher durch nicht zu starkes Glühen von Palladium in Sauerstoffgas erhält.

Ich habe schon bemerkt, dass es mir vorläufig noch nicht gelungen ist, durch fortgesetztes und stärkeres Glühen des anfangs für Suboxyduls angesehenen Products im Tiegel an der Luft, zu Palladiumoxydul oder selbst nur bis zu einer constant bleibenden Gewichtszunahme zu kommen. Den Grund davon sehe ich in der Schwierigkeit, bei hoher Gasflamme die Temperatur so zu reguliren, dass noch keine Zersetzung des Oxyduls eintritt, oder aber in dem Umstand, dass, während der Tiegel mehr oder weniger vollkommen von der oft flackernden Flamme umspült wird, Theile unvollständig verbrannten Leuchtgases reducirend einwirken.

Dabei kann auch die eigenthümliche Einwirkung von glühendem Palladium auf Leuchtgas in's Spiel kommen, wobei Letzteres unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt wird, wenn man, wie ich vor längerer Zeit ¹⁾ gezeigt, Palladiumschwamm unter geeigneten Umständen im Tiegel erhitzt und dabei in der Nachbarschaft des Palladiums oft ganz merkwürdige Formen von Kohlenstoffablagerungen beobachtet; darauf deuteten die wiederholt bei Anwendung hoher Hitze, also langer Gasflamme, aussen an den Wänden und am Boden des Tiegels entstandenen Beschläge schwer verbrennlicher Kohle, deren Bildung jedes Mal mit einer bedeutenden Gewichtsabnahme der oxydirten Masse zusammenfiel.

Im Ganzen scheint eine kaum dunkle Rothgluth erreichende Hitze am geeignetsten zu einer möglichst weitgehenden Oxydation von Palladiumschwamm zu sein, wie aus folgendem Versuch ersichtlich ist.

0.7098 g Palladiumschwamm erfuhren nach einstündigem mässigen Erhitzen schon eine Gewichtszunahme von 0.0654 g, welche also der Bildung eines Oxyds mit mehr Sauerstoffgehalt, als das Pd₂O verlangt, entspricht, nämlich 8.44 pCt. O statt 7.01 pCt; nach weiteren 2 Stunden stärkeren Glühens entsprach der Sauerstoffgehalt 9.1 pCt, verringerte sich aber nach 3stündigem Glühen über der vollen Flamme bedeutend; der Tiegel war aussen mit einer dichten Kohlenstoffschicht überzogen und das oxydirte Metall hatte seine vordem homogene graugrüne Farbe eingebüsst, indem sich obenauf graue, wahrscheinlich schon ganz reducirte, nach unten zu rothviolette und blaugrüne noch theilweise oxydirte Stückchen bemerken liessen.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 874 ff.

Glüht man endlich das auf angegebene Weise möglichst weit oxydirte Palladium nur kurze Zeit über der Flamme des Gasgebläses, so wird es so gut wie vollständig reducirt, jedoch ist seine Farbe dann nicht hellgrau, wie ursprünglich vor der Oxydation, sondern fast schwarz, weil es sich offenbar während des Erkalzens oberflächlich wiederoxydirt hat ¹⁾; in diesem Zustand fand ich es beim Ueberleiten von Wasserstoff ganz indifferent gegen denselben, allein die geringste Erwärmung genügt dann, um fast momentan die matte, fast silbergraue Färbung wiederherzustellen, wonach es Wasserstoff mit derselben Stärke wie früher occludirt. Bemerkenswerth ist ferner, dass ein solcher erst oxydirter dann wieder reducirter Palladiumschwamm bei erneutem oxydirendem Erhitzen an der Luft lange nicht mehr die gleiche Fähigkeit zeigt, so schnell Sauerstoff aufzunehmen, wie der frischdargestellte Schwamm.

Wie nach den vorstehend mitgetheilten Erfahrungen zu erwarten war, geht die Oxydation des Palladiumschwamms viel leichter und vollständiger beim Erhitzen desselben in einem langsamer Ströme trocknen Sauerstoffs vor sich. Die Farbenübergänge sind dabei dieselben, wie vorher beschrieben, und man erreicht schliesslich eine selbst bei fortgesetztem Glühen constant bleibende Gewichtszunahme, welche der Bildung des Palladiumoxyduls von der Zusammensetzung PdO ziemlich genau entspricht. Auch hier scheint ein von Anfang an mässiges Glühen die Schnelligkeit der Oxydation zu befördern; denn eine 1.4812 g wiegende Portion Palladiumschwamm hatte bei ganz schwacher Rothgluth in etwa einer halben Stunde fast genau diejenige Menge Sauerstoff aufgenommen, welche zur Verwandlung in Suboxydul Pd₂O nöthig war, (gefunden 92.80 pCt. Pd, während Pd₂O 92.99 pCt. Pd verlangt); nach weiterem Glühen nahm das Gewicht noch ziemlich schnell zu, während die letzten vor dem stationär bleibenden Gewicht constatirten Zunahmen im Verhältniss zur Dauer des Glühens sehr gering waren, was aber wahrscheinlich einer zu starken

¹⁾ Da sich das Palladium, wie oben gezeigt ist, in Schwammform verhältnissmässig leicht beim Glühen an der Luft oxydirt, so muss man bei genauen Gewichtsbestimmungen desselben diesen Umstand nicht ausser Acht lassen; denn es ist unumgänglich nöthig, das in Wasserstoff reducirte und darin erkaltete Metall vor dem Wägen eine kurze Zeit an der Luft zu erhitzen, um alles Wasser zu entfernen, welches sich sofort, oft unter theilweisem Erglühen des Metalls, in grossen Mengen bildet, wenn das mit Wasserstoff beladene Palladium mit Luft in Berührung kommt; zur Vermeidung des grösseren Fehlers in der Bestimmung durch eine hierdurch verursachte neue oberflächliche Oxydation muss daher das Erwärmen in der Luft vor dem Wägen nur kurze Zeit und bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden, wobei es sich der Sicherheit wegen empfiehlt, jene Operation zu wiederholen, bis zwei Wägungen genügend miteinander übereinstimmen.

Gluth zuzuschreiben ist. Im Ganzen nahmen 1.4812 g Palladium 0.2155 g Sauerstoff auf;

	Gefunden	Ber. für PdO (Pd=106)
Pd	87.29 ¹⁾	86.88 pCt.
O	—	13.12 »

Was die Eigenschaften des Palladiumoxyduls angeht, so habe ich die wichtigsten derselben bereits oben angedeutet; die deutlich ausgesprochene dunkelblaugrüne Färbung ist um so bemerkenswerther, als auch einige besser untersuchte Salze des entsprechenden Chlorürs PdCl₂ dunkelgrasgrün gefärbt sind, z. B. das in grossen Säulen krystallisirende Doppelsalz 2 NH₄Cl. PdCl₂. Das in den Lehrbüchern (s. Gmelin-Kraut III. u. a.) genannte wasserfreie Palladiumoxydul wird als schwarze, metallglänzende, dem Braunstein ähnliche Stücke beschrieben, deren Pulver ebenfalls schwarz sein soll. In Säuren, selbst in kochendem Königswasser ist es vollkommen unlöslich, daher man aus an der Luft zum grössten Theil durch Glühen oxydirtem Palladium durch darauf folgende Behandlung mit verdünntem Königswasser das metallische Palladium sehr leicht entfernen und auf diese Weise das Oxydul rein gewinnen kann. Grössere Stücke des Oxyduls, genau in der ursprünglichen Form des Palladiumschwammes, lassen sich im Achatmörser zu einem homogenen bläulichgrünen bis graugrünen etwas helleren Pulver zerreiben, der Strich ist ebenfalls graugrünlich. Wasserstoff reducirt das Oxydul bei der geringsten Erwärmung und oft unter Erglühen. Starkes Glühen z. B. über dem Gasgebläse zersetzt es zu Sauerstoff und Metall, das, wie oben gezeigt, in Folge oberflächlicher Oxydation während des Erkaltes in der Luft dunkelgrau bis schwarz aussieht.

St. Petersburg, im December 1891.

Laborator. der kaiserl. Ingenieur-Akademie.

¹⁾ Da bekanntlich die Darstellung irgend eines der Platinmetalle in wirklich chemisch reinem Zustande eine der schwierigsten Aufgaben ist, so kann es nicht verwundern, dass das hier mitgetheilte Resultat nicht besser mit der von der Theorie geforderten Procentzahl übereinstimmt. Denn obgleich das Palladosammoniumchlorid eines der Salze des Palladiums ist, welches sich von allen Salzen der Platinmetalle verhältnissmässig am leichtesten rein darstellen und gerade in dieser Form, wie ich gezeigt (vergl. zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. pag 49 ff) sich von Rhodium am besten trennen lässt, so bleiben selbst nach wiederholtem Auflösen des Salzes in kaltem Ammoniak und Wiederausfällen durch Salzsäure in der gelben Mutterlauge ausser etwas Palladium deutlich nachweisbare Beimengungen anderer Metalle; das Palladium aber, welches zu obigen Versuchen diente, stammte gerade aus einem Präparate, welches nur ein Mal auf die angedeutete Weise gereinigt war, und mochte deshalb noch geringe fremde Beimengungen enthalten.
