

20. C. Paal und Conrad Amberger: Ueber colloïdale Metalle der Platingruppe. I.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 29. December 1903.)

Durch verdünnte, wässrige, ätzende Alkalien wird Eialbumin in der Wärme gelöst. Aus dieser Lösung lassen sich zwei Spaltungsproducte abscheiden, von denen das eine durch Säuren gefällt wird, während das andere gelöst bleibt. Die durch Säuren fällbare Substanz wurde als Protalbinsäure, die wasserlösliche als Lysalbinsäure bezeichnet¹⁾. Die Alkalisalze beider Säuren geben mit Schwermetallsalzen Niederschläge, in denen das Schwermetall an die Stelle des Alkalis getreten ist. Die Fällungen zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in fixen, ätzenden Alkalien wieder zu lösen, ohne dass sich hierbei, wie zu erwarten wäre, das Schwermetall, z. B. Silber, Quecksilber, Eisen etc., als Oxyd bezw. Hydroxyd abscheidet. Es konnte festgestellt werden, dass das durch den Aetzalkalizusatz gebildete Schwermetall-Oxyd bezw. Hydroxyd in colloïdaler Lösung bleibt und durch das zurückgebildete protalbinsaure oder lysalbinsaure Alkali eine auffallende Beständigkeit erhält. Diese Hydrosole, z. B. des Silberoxyds und Quecksilberoxyds, gemischt mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali, lassen sich auch in fester, dauernd wasserlöslicher Form gewinnen²⁾. Ferner gelang es, die wässrigen, colloïdalen Lösungen des Silberoxyds mit den Alkalisalzen der beiden Eiweisspaltungsproducte durch Erwärmen in colloïdales, elementares Silber³⁾ überzuführen, das durch Eindampfen ebenfalls in haltbarer, fester Form darstellbar war. Beim Ansäuern dieser colloïdalen Silberlösungen fällt colloïdales Silber, gemischt mit organischer Substanz, aus. Der Niederschlag ist in Wasser unlöslich, wird aber von verdünnten, wässrigen Alkalien wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften gelöst. In ganz ähnlicher Weise wurde auch das Hydrosol des Goldes⁴⁾ in flüssiger und fester Form erhalten. Bei der vorstehend erwähnten Reduction der colloïdalen Oxyde zum betreffenden Metallhydrosol bilden die Eiweisspaltungsproducte das reducirende Agens.

Es liess sich ferner nachweisen, dass gewisse colloïdale Schwermetalloxyde, wie sie unter Anwendung der Salze der beiden Eiweissderivate erhältlich sind, sich auch durch andere, den Lösungen zugesetzte Reductionsmittel zu colloïdalen Metallen reduciren lassen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2195 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 2206, 2219 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 2224 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 2236 [1902].

Wir haben nun versucht, auf diesem Wege zu den colloidalen Metallen der Platingruppe zu gelangen, und berichten nachstehend über die Darstellung von colloidalem Platin, Palladium und Iridium.

Versetzt man eine überschüssige Natronlauge enthaltende, wässrige Lösung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium mit löslichen Platin-, Palladium- oder Iridium-Verbindungen und erwärmt, so tritt erst nach längerem Erhitzen eine von Dunkelfärbung begleitete, geringfügige Reduction ein. Die reducirende Wirkung der beiden Eiweisspaltungsproducte erweist sich den Verbindungen der Platinmetalle gegenüber als zu schwach.

Dagegen war zur Darstellung von colloidalem Platin und Palladium bei Gegenwart von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium Hydrazinhydrat geeignet, während Formaldehyd und Hydroxylamin, die ebenfalls versucht wurden, nicht zum Ziel führten.

Das colloidale Iridium gewannen wir mittels einer Reducionsmethode, die unseres Wissens bisher zur Darstellung colloidaler Metalle nicht angewendet wurde, nämlich durch Einwirkung von Natriumamalgam.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Lösungen von colloidalem Platin, Palladium und Iridium bei Anwesenheit des Natriumsalzes eines der beiden Eiweisspaltungsproducte zeigten genau dasselbe Verhalten gegen Säuren und Basen, wie die schon beschriebenen, unter Anwendung von protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium dargestellten Präparate von colloidalem Silber und Gold (l. c.). Wie diese lassen sie sich in fester, wasserlöslicher Form gewinnen und werden aus ihren colloidalen Lösungen durch Säuren gefällt. Diese Niederschläge sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber wieder in Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften. Auch in der Beständigkeit gegen Elektrolyte zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den neuen, mit den Eiweissderivaten vereinigten Platincolloiden und den analogen Hydrosolen des Goldes und Silbers.

I. *Colloïdales Platin.*

Sehr verdünnte Lösungen von colloidalem Platin sind schon auf verschiedenen Wegen erhalten worden, so von Lottermooser¹⁾ durch Reduction von Platinchlorid mit Formaldehyd bei Gegenwart von etwas Alkali, von Gutbier²⁾ mittels Hydrazinhydrat. Henrich³⁾ verwen-

¹⁾ Ueber anorganische Colloïde, Stuttgart 1901, S. 33.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 352. Wie mir Hr. Privatdocent Dr. Gutbier mittheilt, hat er auch andere Metalle der Platingruppe durch Reduction mit Hydrazinhydrat in Form flüssiger Hydrosole dargestellt. Ueber diese Versuche wird Hr. Gutbier demnächst a. a. O. berichten.

³⁾ Diese Berichte **36**, 609 [1903].

dete als Reducionsmittel Brenzcatechin, Garbowsky¹⁾ Gallussäure, Tannin, Protocatechusäure und Pyrogallol. Auf physikalischem Wege gewann G. Bredig²⁾ sehr reine, aber ebenfalls stark verdünnte Lösungen von colloïdalem Platin durch Zerstäubung von Platindraht unter Wasser. Diese flüssigen Hydrosole des Platins sind wenig beständig; sie scheiden unter dem Einfluss von Säuren, Basen und Neutralsalzen mehr oder minder rasch unlösliches Platin ab. Die Gewinnung des Platinhydrosols in trockenem Zustande ist den genannten Forschern bisher nicht gelungen.

Darstellung von colloïdalem Platin mittels lysalbinsaurem Natrium.

I. 1 g lysalbinsaures Natrium wurde in der 30-fachen Menge Wasser gelöst und etwas mehr Natronlauge zugegeben, als zur Bindung des sämmtlichen in der zuzusetzenden Platinchlorwasserstoffsäure enthaltenen Chlors nothwendig ist. Zu der alkalischen Flüssigkeit fügt man dann 2 g Platinchlorwasserstoff, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Die klare, dunkelrothbraune Lösung, mit Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss versetzt, färbte sich unter Gasentwicklung und Aufschäumen dunkel. Die Reduction schien nach kurzer Zeit beendet, daher wurde die schwarze, im auffallenden Lichte undurchsichtige Flüssigkeit, die im durchfallenden Licht in dünner Schicht klar und schwarzbraun erschien, der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Auf diese Weise gelang es nach mehrmaligem Wechsel des Aussenwassers, überschüssige Natronlauge, unangegriffenes Hydrazinhydrat und das bei der Reaction entstandene Chlornatrium aus der colloïdalen Lösung zu entfernen. Der filtrirte Dialysatorinhalt wurde hierauf vorsichtig auf dem Wasserbade concentrirt und schliesslich im evacuirten Exsiccator zur Trockne gebracht.

Das Präparat stellte schwarze, stark glänzende, spröde Lamellen dar, die sich in Wasser leicht und vollständig zu einer schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit lösten, welche in dünner Schicht im durchfallenden Licht klar war und schwarzbraune Farbe besass. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° in vacuo getrocknet. Sie behielt auch nach dem Erhitzen ihre Wasserlöslichkeit und ihre sonstigen Eigenschaften bei.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1215 [1903]. Die Anwendung von Tannin zur Darstellung colloïdaler Metalllösungen ist nicht neu. Schon Carey Lea (diese Berichte 24, Ref. 620 [1891]) hat sich des Tannins zur Gewinnung von colloïdalem Silber bedient.

²⁾ Anorganische Fermente, Leipzig 1901, S. 30.

Die Bestimmung des Platins und Natriums geschah bei allen, die beiden Elemente enthaltenden Präparaten durch Verkohlen, worauf das Alkali mit Wasser extrahirt und als Natriumsulfat gewogen wurde. Das Platin wurde im Rückstande durch starkes Glühen von der Kohle befreit,

0.3196 g Sbst. : 0.0792 g Pt, 0.1095 g Na_2SO_4 .

Gef. Pt 24.77, Na 11.07.

Nach dem angewandten Mengenverhältniss zwischen lysalbinsaurem Salz und Platinchlorwasserstoffsäure erwarteten wir, dass das feste Präparat ca. 50 pCt. Platin enthalten würde. Eine Erklärung für den zu geringen Platinegehalt fand sich nach Untersuchung der Diffusate. Das farblose Diffusionswasser enthielt nicht unbeträchtliche Mengen Platin gelöst, das durch Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern gefällt wurde.

Es war somit ein Theil des zugesetzten Platins in Folge zu kurzer Einwirkung des Hydrazinhydrats der Reduction entgangen.

Ein Theil des vorstehend beschriebenen Präparates I wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure vorsichtig versetzt. Es fiel ein schwarzer, flockiger Niederschlag aus, der sich in feuchtem Zustande leicht in verdünnten, wässrigen Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften löste. Die Fällung trocknete im Exsiccator zu spröden Körnern ein, welche Farbe und Glanz der Pechkohle zeigten und sich bei gelindem Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge wieder colloidal lösten. Nach einjähriger Aufbewahrung war jedoch der grösste Theil des Products alkaliunlöslich geworden.

0.1856 g Sbst.: 0.1106 g Pt.

Gef. Pt 59.59.

Wie bei den durch Fällung mit verdünnten Säuren analog dargestellten Präparaten von colloïdalem Silber und Gold (l. c.) hat auch beim colloïdalen Platin durch die Fällung eine Anreicherung von Metall stattgefunden. Während aber die gefällten Gold- und Silber-Präparate ihre Alkalilöslichkeit auch nach dem Trocknen bewahren, geht das mit freier Lysalbinsäure vereinigte colloïdale Platin in relativ kurzer Zeit in die unlösliche Modification über. Dagegen ist das Hydrosol des Platins in Combination mit lysalbinsaurem Alkali auch in fester Form dauernd haltbar.

II. Da bei Darstellung des Präparats I die Reductionsdauer zu kurz war, wurden nochmals in den bei Versuch I angegebenen Mengenverhältnissen lysalbinsaures Natrium, Natronlauge und Platinchlorwasserstoff der Einwirkung des Hydrazinhydrats unterworfen. Nachdem die Hauptreaction, die sich durch Aufschäumen kund gab, beendet war, wurde die Flüssigkeit noch 5 Stunden stehen gelassen. Bei der nachfolgenden Reinigung mittels Dialyse konnte im Diffusat

kein Platin nachgewiesen werden. Das Präparat wurde in der oben angegebenen Art in feste Form gebracht. Es bildete ebenfalls schwarze, glänzende Lamellen, die sich in wenig kaltem Wasser spielend leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit lösten. Auch die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz löste sich nach einem Jahre auf Zusatz einer Spur Alkali noch vollständig bei schwachem Erwärmen in Wasser.

0.3546 g Sbst.: 0.1776 g Pt, 0.0392 g Na_2SO_4 .

Gef. Pt 50.08, Na 3.55.

In den Mittheilungen des Einen von uns über »colloïdales Silber und Gold« (l. c.) wurde auf die grosse Beständigkeit dieser Substanzen gegen Säuren, Basen und Neutralsalze hingewiesen, die zwar mit steigendem Gehalt an colloïdalem Metall abnimmt, aber auch bei den höchstprocentigen Producten immer noch enorm gross ist im Vergleich zum Verhalten von Metallcolloïden, die nach anderen Methoden dargestellt worden sind. Auch die lysalbinsaures Natrium enthaltenden Präparate von colloïdalem Platin erwiesen sich gegen Elektrolyte sehr beständig.

Für die Versuche kam eine 0.15-procentige Lösung des vorstehend beschriebenen Präparats II in Anwendung. Eine Probe dieser Lösung gab mit Salzsäure eine feinflockige, schwarze Fällung, die alles Platin enthielt und sich auf Zusatz von Natronlauge wieder mit der ursprünglichen Farbe löste. Diese Fällung und Lösung wurde noch 4 Mal wiederholt, ohne dass Gelbfärbung eintrat, obwohl sich die Flüssigkeit bei dem abwechselnden Zusatz von Säure und Lauge stark erwärmt hatte.

Als eine Probe der wässrigen Lösung des Colloïds mit dem 5-fachen Volumen 10-procentiger Kochsalzlösung vermischt wurde, trat weder in der Kälte, noch beim nachfolgenden Erhitzen bis zum Sieden Fällung ein. Auch als die Platinlösung mit dem 5-fachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt wurde, blieb die Flüssigkeit in der Kälte unverändert, beim Erhitzen schied sich das Hydrosol in Form eines schwarzen, flockigen Niederschlages ab. Ebenso erwies sich eine 10-procentige, wässrige Natriumphosphatlösung (4 Vol.) gegen die Platinlösung (1 Vol.) in der Kälte und beim Kochen wirkungslos.

Eine weitere Probe der Colloïdlösung blieb, mit dem 5-fachen Volumen 10-procentiger Chlorcalciumlösung vermischt, bei Zimmertemperatur unverändert; erst beim beginnenden Kochen trat Fällung ein.

Vergleicht man das Verhalten dieser colloïdalen Platinlösungen mit solchen, die nach anderen Methoden bisher dargestellt worden sind, so fällt diesen gegenüber die enorme Beständigkeit des durch die Eiweisspaltungsproducte geschützten Platinhydrosols gegen

Elektrolyte auf, eine Beständigkeit, die sogar noch die der ähnlich gewonnenen, colloidalen Gold- und Silber-Hydrosole (l. c.) übertrifft.

Wie bei Präparat I angegeben, verliert die daraus durch Säuren erzeugte Fällung von colloidalem Platin und freier Lysalbinsäure bei längerer Aufbewahrung und besonders rasch unter dem Einfluss der Wärme ihre Alkalilöslichkeit. In noch höherem Maasse war dies bei dem aus dem platinreicheren Präparate II durch Essigsäure hervorgerufenen Niederschlage der Fall. In feuchtem Zustande löste er sich vollständig mit den ursprünglichen Eigenschaften in Alkali und verwandelte sich beim Trocknen in schwarze, glänzende Körner, die schon nach ein paar Tagen ihre Löslichkeit in verdünnter Natronlauge und Ammoniak fast ganz verloren hatten.

0.355 g Sbst.: 0.2604 g Pt.

Gef. Pt 73.35.

Auffallend ist die schützende Wirkung, welche lysalbinsaures Alkali auf das Platinhydrosol ausübt, im Gegensatz zur freien Lysalbinsäure, die in den durch Essigsäure erzeugten Platinfällungen enthalten ist, den relativ raschen Uebergang des Platinhydrosols in die unlösliche Modification ^{aber} nicht zu verhindern vermag.

III. In den Mittheilungen des Einen von uns »über colloïdales Silber und Gold« (l. c.) sind Präparate beschrieben, welche dadurch gewonnen wurden, dass man mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali vereinigt, colloïdales Silber und Gold durch Säuren fällte und dann wieder in Alkali löste. Auf diesem Wege gelang es, von Producten mit niedrigem Silber- oder Gold-Gehalt ausgehend, sehr hochprocentige Metallhydrosole zu erhalten. Wir haben dieses Verfahren nun auch zur Darstellung eines Präparats von colloïdalem Platin angewendet.

2 g lysalbinsaures Natrium wurden in der 30-fachen Menge Wasser gelöst, etwas mehr als die zur Zersetzung des Platinchlorids nöthige Menge Natronlauge und hierauf 3.6 g Platinchlorid (= 2 g Platin) in concentrirter, wässriger Lösung zugegeben. Nach beendigter Reduction mittels Hydrazinhydrat (Einwirkungsdauer 5 Stunden) entfernte man den grössten Theil der anorganischen Beimengungen durch Dialyse und versetzte dann die filtrirte, colloïdale Lösung mit Essigsäure, so lange noch Fällung eines schwarzen, einflockigen Niederschlages stattfand. Die durch Auswaschen auf dem Filter von Mutterlauge befreite Fällung von colloïdalem Platin + freier Lysalbinsäure wurde in Wasser suspendirt und durch etwas Natronlauge in Lösung gebracht. Aus der so erhaltenen, tiefschwarzen Flüssigkeit entfernt man dann die überschüssige Natronlauge durch nochmalige Dialyse und bringt die Lösung durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und schliesslich im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure zur Trockne.

Wir erhielten auf diese Weise das Präparat als schwarze, spröde, schwach glänzende Masse, die sich langsam in kaltem Wasser löste. Bei gelindem Erwärmen tritt rasch vollständige Lösung ein.

0.4614 g Sbst.: 0.302 g Pt, 0.061 g Na_2SO_4 .
Gef. Pt 65.45, Na 4.28.

Es hat somit durch das Fällen und Wiederauflösen in Alkali eine Anreicherung des Präparats an colloïdalem Platin stattgefunden.

Wie die folgenden Versuche lehren, lassen sich aber auch direct Producte mit hohem Gehalt an Platinhydrosol gewinnen.

IV. 1.25 g lysalbinsaures Natrium wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 2.5 g Aetznatron und hierauf 5 g Platinchlorwasserstoffsäure, in je 20 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt. Das Mengenverhältniss zwischen lysalbinsaurem Natrium und Platin war 1:2, sodass ein Präparat mit ca. 66 pCt. Platin entstehen konnte. Die Reduction mit Hydrazinhydrat, sowie die weitere Reinigung und Isolirung des Products in fester Form geschahen in der schon angegebenen Weise.

Wir erhielten die Substanz in Form schwarzer, lebhaft glänzender Lamellen, die sich noch nach mehr als halbjähriger Aufbewahrung spielend leicht in wenig kaltem Wasser zu einer im auffallenden Licht schwarzen, im durchfallenden Licht in dünner Schicht schwarzbraun gefärbten Flüssigkeit lösten. Durch einstündiges Erhitzen der festen Substanz auf 100° in vacuo wurde die Löslichkeit in Wasser nicht beeinflusst.

0.443 g Sbst.: 0.2838 g Pt, 0.0432 g Na_2SO_4 .
Gef. Pt 64.06, Na 3.13.

Der etwas zu niedrig gefundene Platingehalt (theoretisch 66.6 pCt.) erklärt sich aus dem Umstande, dass während der Dialyse eine geringe Menge lösliches Platinsalz in das Diffusat übergegangen, die Reduction demnach nicht ganz quantitativ verlaufen war.

V. Dieses Product wurde wie das vorstehend beschriebene dargestellt. Auf 1 Th. lysalbinsaures Natrium kamen 6 Th. Platinchlorwasserstoffsäure (= 3 Th. Pt), sodass ein Präparat mit 75 pCt. entstehen konnte. Die durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und Eintrocknen der concentrirten Lösung im Exsiccator erhaltene Substanz zerfiel in spröde, schwarze, glänzende Körnchen, die sich noch nach halbjähriger Aufbewahrung in Wasser bis auf einen unbedeutenden Rückstand zu einer schwarzen Flüssigkeit lösten.

0.4577 g Sbst.: 0.3268 g Pt, 0.0479 g Na_2SO_4 .
Gef. Pt 71.4, Na 3.38.

Während der Diffusion hatte sich etwas unlösliches Platin abgeschieden, weshalb der Platingehalt des Präparates niedriger war, als dem angewandten Mengenverhältniss zwischen lysalbinsaurem Salz und Platinchlorwasserstoffsäure entspricht (75 pCt. Pt).

Colloïdales Platin mit protalbinsaurem Natrium.

I. Zur Darstellung eines Präparats mit 50 pCt. Gehalt an colloïdalem Platin wurde in der schon angegebenen Weise 1 g protalbinsaures Natrium in alkalischer Lösung mit 2 g Platinchlorwasserstoffsäure versetzt und mit Hydrazinhydrat reducirt. Die durch Dialyse gegen Wasser gereinigte Reductionsflüssigkeit zur Trockne gebracht, lieferte eine in schwarze, glänzende Lamellen zerfallende Masse, die sich leicht in Wasser mit den schon erwähnten Eigenschaften löste. Die Wasserlöslichkeit blieb bis jetzt, nach fast einjähriger Aufbewahrung, unverändert erhalten.

0.31 g Sbst.: 0.1351 g Pt, 0.0487 g Na_2SO_4 .

Gef. Pt 43.6, Na 5.1.

In Folge ungenügend langer Einwirkung des Hydrazinhydrats war ein geringer Theil der zugesetzten Platinverbindung der Reduction entgangen und während der Dialyse wegdiffundirt.

Ein Theil des Präparats wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt. Es schied sich colloïdales Platin, mit freier Protalbinsäure vermischt, aus. Die in Wasser unlösliche Fällung löste sich anfänglich vollständig in wenig Alkali, verlor jedoch nach dem Trocknen ihre Alkalilöslichkeit im Laufe einiger Monate fast ganz.

0.26 g Sbst.: 0.127 g Pt.

Gef. Pt 48.86.

II. Bei Anwendung von protalbinsaurem Alkali gelingt die directe Darstellung sehr hochprocentiger Producte von colloïdalem Platin noch leichter als mit lysalbinsaurem Salz, da jenes eine noch ausgesprochenere »schützende« Wirkung als dieses besitzt. In der Absicht, ein Präparat mit ca. 80 pCt. colloïdalem Platin darzustellen, kamen auf 0.5 g protalbinsaures Natrium 4 g Platinchlorwasserstoffsäure (= 2 g Pt) in Anwendung. Während der Dialyse der mit Hydrazinhydrat reducirten Mischung schied sich eine minimale Menge unlösliches Platin in Form eines feinen, schwarzen Pulvers ab. Wir erhielten das Präparat in Gestalt schwarzer, glänzender Lamellen, die sich in kaltem Wasser äusserst langsam, dagegen auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge in warmem Wasser rasch bis auf einen unbedeutenden Rückstand lösten. Nach halbjähriger Aufbewahrung konnte eine geringe Abnahme der Löslichkeit festgestellt werden.

0.9282 g Sbst.: 0.7254 g Pt, 0.0546 g Na_2SO_4 .

Gef. Pt 78.15, Na 1.95.

Die wässrige Lösung dieses Präparats von colloïdalem Platin erwies sich ebenfalls gegen Elektrolyte sehr beständig. Für die Versuche wurde eine 0.1 pCt. Platinhydrosol enthaltende Lösung ver-

wendet. Eine Probe davon behielt auch nach fünfmaligem Fällen mit Salzsäure und jedesmaligem Wiederlösen in Natronlauge ihren Hydrosolcharakter bei. Erst nach viertägigem Stehen der so behandelten Probe begann eine geringe Abscheidung des Platingels.

Als 1 Vol. der Platinlösung mit dem vierfachen Vol. 10-procentiger Kochsalzlösung versetzt und zum Sieden erhitzt wurde, trat keine Veränderung ein. Beim Vermischen mit dem fünffachen Volumen gesättigter, wässriger Chlornatriumlösung blieb die colloïdale Platinlösung bei Zimmertemperatur ebenfalls unverändert. Erst als die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wurde, schied sich Platin in Form schwarzer Flocken ab. 10-procentige Natriumphosphatlösung (4-faches Vol.) rief weder in der Kälte, noch beim Aufkochen Fällung hervor; erst nach viertägigem Stehen war eine geringe Ausscheidung bemerkbar. 10-procentige Chlorcalciumlösung (5 Vol.) bewirkte dagegen schon in der Kälte Fällung von unlöslichem Platin in Gestalt schwarzer, feiner Flocken.

II. *Colloïdales Palladium.*

Sehr verdünnte, colloïdale Palladiumlösungen sind von A. Lottermooser¹⁾ durch Reduction von Palladiumchlorid mit Formaldehyd und von J. Bredig²⁾ durch elektrische Kathodenzerstäubung unter Wasser dargestellt worden. In fester Form konnte das Hydrosol dieses Elementes bisher nicht erhalten werden.

Während sich hochprocentige Präparate von colloïdalem Platin (s. o.) in Combination sowobl mit lysalbinsaurem, als auch protalbinsaurem Natrium in fester, haltbarer Form gewinnen lassen, gelingt dies beim Palladium nur unter Anwendung des letzteren Salzes, während lysalbinsaures Natrium keine genügend »schützende« Wirkung auf das Palladiumhydrosol auszuüben vermag, sodass zwar Lösungen des Hydrosols in ziemlich concentrirtem Zustande herzustellen sind, die aber nach einiger Zeit den grössten Theil des Palladiums unlöslich abscheiden.

Colloïdales Palladium mit lysalbinsaurem Natrium.

Versucht man unter den Versuchsbedingungen, nach welchen, wie oben beschrieben, Präparate von colloïdalem Platin mit lysalbinsaurem Natrium darstellbar sind, auch solche von colloïdalem Palladium zu erhalten, so scheiden sich schon auf Zusatz des Palladiumchlorids zur alkalischen Lysalbinsäurelösung rothbraune Flocken einer noch nicht

¹⁾ l. c., S. 34. ²⁾ l. c., S. 31.

näher untersuchten, palladiumhaltigen Substanz aus¹⁾). Die Ausscheidung dieses Körpers lässt sich jedoch vermeiden, wenn man mit verdünnteren Lösungen arbeitet.

0.5 g lysalbinsaures Natrium wurden in 25 ccm Wasser gelöst, etwas mehr Natronlauge zugegeben, als zur Bindung des im zuzusetzenden Palladiumchlorid enthaltenen Chlors nöthig ist, und dann 1.6 g Palladiumchlorid (= 1 g Pd), in 75 ccm Wasser gelöst, eingetragen.

Die Mischung färbte sich rothbraun und blieb klar. Hydrazinhydrat im Ueberschuss bewirkte Reduction unter Gasentwicklung, wobei sich die Flüssigkeit tief schwarz färbte. Nach einstündigem Stehen wurde sie der Dialyse gegen Wasser unterworfen, bis im Diffusat kein Chlornatrium mehr nachweisbar war. Während der Dialyse hatte sich unlösliches, elementares Palladium in schwarzen Flocken abgeschieden. Das Filtrat wurde vorsichtig eingengt und schliesslich im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure eingetrocknet.

Wir erhielten so eine graue, spröde, in Körnchen zerfallende Masse, die sich ohne Rückstand in Wasser löste. Die Lösung war im durchfallenden Licht in dünner Schicht grünlich-schwarz und klar, im auffallenden Licht erschien sie undurchsichtig schwarz. Einstündiges Erhitzen der Substanz auf 100° in vacuo änderte nichts an ihrer Löslichkeit.

0.4277 g Subst.: 0.031 g Pd, 0.1012 g Na₂SO₄.

Gef. Pd 7.24, Na 7.57.

Den angewandten Mengenverhältnissen entsprechend, hätte ein Präparat mit ca. 66 pCt. Pd entstehen sollen. Der grösste Theil des ursprünglich colloidal gelösten Palladiums war aber schon während der Dialyse in die unlösliche Modification übergegangen.

Colloïdales Palladium mit protalbinsaurem Natrium.

Die Darstellung haltbarer Präparate von colloïdalem Palladium unter Anwendung von protalbinsaurem Alkali gelingt ebenso leicht wie die der analogen Platinproducte.

Je nach den angewandten Mengenverhältnissen zwischen Alkalisalz und Palladiumchlorid lassen sich Präparate mit verschiedenem annähernd vorherbestimmbarem Gehalt an colloïdalem Palladium gewinnen.

I. Wir versuchten zuerst ein Präparat darzustellen, in welchem sich die Menge des protalbinsauren Salzes zu der des colloïdalen Palladiums wie 2 : 1 verhielt.

¹⁾ Fügt man Hydrazinhydrat hinzu, so tritt Reduction ein: die Flocken färben sich schwarz unter Bildung von elementarem Palladium, das aber nicht in colloïdale Lösung übergeht.

2 g protalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und dann 1.6 g Palladiumchlorid (= 1 g Pd), in 25 ccm Wasser gelöst, langsam zugegeben. Die entstandene, rothbraune Flüssigkeit blieb klar und wurde mit Hydrazinhydrat tropfenweise versetzt. Die Reduction trat sofort unter Aufschäumen ein. Sie vollzieht sich rascher und energischer als beim Platin. Nach dreistündigem Stehen wurde die schwarze Lösung zur Befreiung von überschüssiger Natronlauge, Hydrazinhydrat und Chlor-natrium in den Dialysator gebracht und so lange gegen Wasser dialysirt, bis im Aussenwasser keine Reaction auf Hydrazinhydrat und Kochsalz mehr auftrat. Palladium konnte im Diffusat nicht nachgewiesen werden; die Reduction war daher quantitativ verlaufen.

Die so gereinigte Lösung wurde bei 60—70° eingeeengt und zuletzt über Schwefelsäure in vacuo eingetrocknet. Es resultirten schwarze, glänzende Lamellen, die sich in Wasser ohne Rückstand lösten. Nach fast einjähriger Aufbewahrung hatte sich das Präparat nicht verändert. Die Lösung ist im auffallenden Licht undurchsichtig schwarz, im durchfallenden Licht erscheint sie in dünner Schicht klar, schwarzbraun mit grünlichem Schimmer. Die Ausbeute betrug 2.9 g.

Die Analyse dieses und der übrigen Palladium und Natrium enthaltenden Präparate wurde analog der Analyse der entsprechenden Platinpräparate (S. 127) ausgeführt. Die Präparate wurden bei 100° in vacuo getrocknet.

0.7594 g Sbst. : 0.2488 g Pd, 0.1189 g Na₂SO₄.

{Gef. Pd 32.76, Na 5.01.

Nach dem angewandten Mengenverhältniss (2 : 1) war ein 33 pCt. Palladium enthaltendes Product zu erwarten. In der That besass das Präparat fast genau diese Zusammensetzung.

Ein Theil der Substanz wurde in Wasser gelöst (und so lange Essigsäure zugegeben, als noch ein flockiger, schwarzer Niederschlag entstand. Die Fällung war unlöslich in Wasser, löste sich aber sofort auf Zusatz von ätzendem oder kohlen-saurem Alkali. In trockenem Zustande stellte das Product schwarze, glänzende Körner dar, die aus dem festen Hydrosol des Palladiums und freier Protalbinsäure bestanden.

0.5596 g Sbst. : 0.223 g Pd.

Gef. Pd 39.85.

Durch die Fällung war somit eine Anreicherung an Palladium eingetreten.

Nach fast einjähriger Aufbewahrung war das Product in verdünnter Natronlauge und Ammoniak in der Wärme noch rasch und vollständig mit den oben angegebenen Eigenschaften löslich geblieben. Es zeigt somit dasselbe Verhalten wie die analog dargestellten col-

loidalen Gold- und Silber-Präparate (l. c), während die vorstehend beschriebenen Präparate von colloidalem Platin mit freier Protalbin- und Lysalbin-Säure ihre Alkalilöslichkeit nach verhältnissmässig kurzer Zeit einbüssen.

II. In der vorstehend angegebenen Weise wurden protalbinsaures Natrium und Palladiumchlorid im Verhältniss von 1 Th. Alkalisalz: 1 Th. Palladium (= 1.6 Th. PdCl_2) mit Hydrazinhydrat reducirt. Das Alkalisalz wurde in der fünfzigfachen, das Palladiumsalz in der fünfundzwanzigfachen Menge Wasser (auf Pd bezogen) gelöst. Sind die Lösungen concentrirter, so scheidet sich leicht die schon erwähnte rothbraune, flockige Substanz beim Vermischen ab.

Das Präparat wurde in spröden, schwarzen, glänzenden Lamellen erhalten, die sich leicht und vollständig in kaltem Wasser lösten. Nach $\frac{3}{4}$ -jähriger Aufbewahrung löste sich die Substanz in kaltem Wasser langsam, bei schwachem Erwärmen rasch und vollständig.

0.612 g Sbst. : 0.2741 g Pd, 0.0908 g Na_2SO_4 .

Gef. Pd 44.78, Na 4.81.

Der gefundene Gehalt an Palladium ist etwas niedriger, als nach den angewandten Mengenverhältnissen zu erwarten gewesen wäre (50 pCt.). Der Verlust an Palladiumhydrosol war während der Dialyse in Folge Abscheidung einer geringen Menge unlöslichen Palladiums eingetreten.

Aus der wässrigen Lösung des Präparats II lässt sich, wie bei Präparat I schon angegeben, das feste Hydrosol des Palladiums, mit freier Protalbinsäure vereinigt, ebenfalls durch Essigsäure in Gestalt schwarzer, in Wasser unlöslicher Flocken ausfällen, die sich feucht in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien lösen und diese Eigenschaft auch in trockenem Zustande, in welchem die Substanz schwarze, glänzende, spröde Körner bildet, nicht verlieren. Nach $\frac{3}{4}$ -jährigem Stehen war das Product in verdünnter Natronlauge und Ammoniak noch vollständig löslich.

0.476 g Sbst. : 0.2381 g Pd.

Gef. Pd 50.02.

Die folgenden Präparate wurden in der Weise dargestellt, dass auf 1 Th. protalbinsaures Natrium 2, 3 und 4 Th. Palladium in Form des in Wasser gelösten Palladiumchlorids in Anwendung kamen und so Producte mit 66.7, 75 und 80 pCt. Palladiumhydrosol entstehen konnten.

Für die Darstellung dieser hochprocentigen Colloide erwies es sich vortheilhaft, das protalbinsaure Salz in der 75-fachen Menge und das Palladiumchlorid in der 25-fachen Menge Wasser zu lösen. Wie aus den Analysen hervorgeht, lässt sich ein geringer Verlust an Pal-

ladium, das sich während der Dialyse in Form eines feinen, schwarzen Pulvers unlöslich abscheidet, nicht vermeiden. In den Diffusaten war Palladium nie nachzuweisen.

III. Auf 1 Th. protalbinsaures Natrium wurden 3.3 Th. PdCl_2 (= 2 g Pd) angewendet. Das Präparat besass die schon erwähnten Eigenschaften. Es löste sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, rasch bei schwachem Erwärmen zu einer schwarzen Flüssigkeit. Auch die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz hatte ihre Wasserlöslichkeit noch nach mehr als halbjähriger Aufbewahrung vollständig bewahrt.

0.71 g Sbst. : 0.426 g Pd, 0.132 g Na_2SO_4 .

Gef. Pd 60.01, Na 5.03.

IV. 1 Th. protalbinsaures Natrium und 5 Th. PdCl_2 (= 3 Th. Pd) wurden in verdünnter, alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat behandelt.

Schwarze, glänzende Körner, die sich noch nach einem halben Jahre leicht und ohne Rückstand in Wasser lösten.

0.6134 g Sbst. : 0.4094 g Pd, 0.0566 g Na_2SO_4 .

Gef. Pd 66.74, Na 2.96.

V. 1 Th. protalbinsaures Natrium und 6.5 g PdCl_2 (= 4 Th. Pd), in alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat reducirt, lieferten schwarze, spröde, lebhaft glänzende Körner und Blättchen, die sich langsam in kaltem, rasch in warmem Wasser bis auf einen minimalen Rest zu einer tief schwarzen Flüssigkeit lösten. Nach einem halben Jahre war die Substanz nur mehr zum Theil in Wasser löslich.

0.491 g Sbst.: 0.373 g Pd, 0.065 g Na_2SO_4 .

Gef. Pd 76.13, Na 4.29.

Wie das Hydrosol des Platins (s. o.) zeigen auch die colloidalen Palladiumlösungen unter dem Einfluss des protalbinsauren Alkalis gegen Säuren, Basen und Neutralsalze grosse Beständigkeit. Für die Versuche wurde eine 0.1-procentige Lösung des Präparates Nr. V verwendet. Eine Probe dieser Lösung wurde 5 Mal mit Salzsäure gefällt und jedesmal wieder in Natronlauge gelöst, ohne dass Gelbildung eintrat. Erst nach viertägigem Stehen hatte sich etwas Palladium abgeschieden, die Lösung war aber immer noch tiefschwarz gefärbt.

1 Volumen der ursprünglichen Lösung, mit 4 Vol. 10-procentiger Kochsalzlösung versetzt, blieb bei Zimmertemperatur und beim Aufkochen unverändert. Als die Lösung mit dem 5-fachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung vermischt wurde, trat ebenfalls in der Kälte keine Veränderung ein; erst beim Kochen trübte sich die Flüssigkeit, und es erfolgte die Abscheidung des Palladiumgels in Gestalt schwarzer Flocken.

10-procentige Natriumphosphatlösung (5 Vol.) bewirkte weder in der Kälte, noch beim Aufkochen eine Veränderung der Palladiumlösung (1 Vol.). Nach 4 Tagen hatte sich ein geringer Niederschlag gebildet. 10-procentige Chlorcalciumlösung ruft dagegen schon bei Zimmertemperatur nach Zusatz des 3-fachen Volumens zu 1 Volumen der Palladiumlösung den erwähnten schwarzen Niederschlag hervor. Schliesslich sei bemerkt, dass die vorstehend beschriebenen Präparate beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure einen schweren, schwarzen Niederschlag von unlöslichem, elementarem Palladium absetzen, während die überstehende Lösung farblos wird. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass die Präparate elementares Palladium in colloïdaler Form und nicht etwa ein niederes Oxyd desselben enthalten.

III. Colloïdales Iridium.

Lottermooser¹⁾ versuchte, das Hydrosol des Iridiums durch Erhitzen sehr verdünnter Iridiumlösung mit Formaldehyd bei Gegenwart geringer Mengen Alkali darzustellen, und erhielt so eine schwarzbraune Flüssigkeit, in der ein Hydrosol enthalten war, das aber schon während des Erhitzens zum grössten Theil in das Gel überging. G. Bredig²⁾ erhielt durch elektrische Zerstäubung von Iridiumdraht unter Wasser das Hydrosol, von dem in 100 ccm Wasser 7 mg enthalten waren. Aber selbst in dieser starken Verdünnung trat nach einigen Tagen Coagulation ein.

Wir haben zuerst versucht, in der beim Platin und Palladium angegebenen Weise colloïdale Lösungen von elementarem Iridium mittels Hydrazinhydrat bei Gegenwart von protalbinsaurem Natrium darzustellen, sind aber dabei zu keinem befriedigenden Resultat gekommen. Dagegen gelang es durch Anwendung von Natriumamalgam als Reductionsmittel, sowie auch durch Einleiten gasförmigen Wasserstoffs in die erhitzte Lösung von lysalbinsaurem Natrium, Natronlauge und Iridiumchlorid Präparate von colloïdalem Iridium in beständiger, wasserlöslicher, fester Form zu gewinnen. Diese Methoden sind natürlich nur bei Anwesenheit schützender Colloïde, wie sie in den Salzen der beiden Eiweisspaltungsproducte vorliegen, anwendbar.

Wir haben vorläufig nur 2 Präparate von colloïdalem Iridium unter Anwendung von lysalbinsaurem Natrium mittels Natriumamalgam dargestellt und näher untersucht, werden aber über die nach der zweiten Methode gewonnenen Producte demnächst berichten.

¹⁾ l. c., S. 34.

²⁾ l. c., S. 31.

Colloïdales Iridium mit lysalbinsaurem Natrium.

I. 1 g lysalbinsaures Natrium wurde in 30 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und 0.87 g IrCl_4 (= 0.5 g Ir), in wenig Wasser gelöst, zugegeben. In die so erhaltene, grüne Flüssigkeit wurde 2.5-procentiges Natriumamalgam in kleinen Antheilen eingetragen. Die Reaction ging rasch und lebhaft vor sich, wobei sich die Flüssigkeit erst braun, dann tiefschwarz färbte. Nachdem alles Amalgam, das in erheblichem Ueberschusse angewandt wurde, zersetzt war, goss man vom Quecksilber ab, auf dem sich eine geringe Quantität eines feinen, schwarzen Pulvers von elementarem Iridium abgesetzt hatte. Das Quecksilber hinterliess nach dem Auflösen in Salpetersäure keinen unlöslichen Rückstand. Die Bildung von Iridiumamalgam hatte somit nicht stattgefunden, was auch nicht erwartet wurde, da bekanntlich colloïdale Metalle, wie z. B. Silber und Gold, von Quecksilber nicht aufgenommen werden (l. c.). Die colloïdale Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Quecksilbers mittels Dialyse gegen Wasser von Natronlauge und Chlornatrium befreit. Obwohl die Diffusate farblos waren, enthielten doch die beiden Ersten gelöstes Iridium. Es war somit ein Theil desselben trotz des im Ueberschusse angewandten Natriumamalgams der Reduction entgangen. Die dialysirte Lösung wurde durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade, schliesslich im evacuirten Exsiccator zur Trockne gebracht. Es resultirten so spröde, schwarze, stark glänzende Körnchen und Lamellen, die sich leicht und ohne Rückstand in kaltem, noch rascher in warmem Wasser lösten. Die Lösung erschien im auffallenden Licht schwarz und undurchsichtig, im durchfallenden Licht klar und schwarzbraun.

Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° in vacuo getrocknet, verkohlt, der kohlige Rückstand mit Wasser extrahirt und im wässrigen Auszuge das Natrium als Natriumsulfat bestimmt. Der kohlige Rückstand wurde verascht und das Iridium nach dem Glühen im Wasserstoffstrom als Metall zur Wägung gebracht.

0.6128 g Sbst.: 0.1146 g Ir, 0.0678 g Na_2SO_4 .

Gef. Ir 18.70, Na 3.57.

Auch das durch lysalbinsaures Alkali geschützte colloïdale Iridium zeigt grosse Beständigkeit gegen Elektrolyte. Die 0.1-procentige colloïdale Lösung konnte 5 Mal mit Salzsäure gefällt und durch Natronlauge wieder gelöst werden, ohne dass Coagulation eintrat. In dieser reichlich Chlornatrium und freie Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit, die sich während des abwechselnden Säure- und Alkali-Zusatzes auch stark erwärmt hatte, war nach 3-tägigem Stehen noch keine Ausscheidung von unlöslichem Iridium zu bemerken. Eine mit

dem 5-fachen Volumen 10-procentiger Kochsalzlösung vermischte Probe blieb in der Kälte und bei kurzem Kochen unverändert. Gesättigte Kochsalzlösung (5 Vol. : 1 Vol. der Ir-Lösung) brachte erst beim Kochen Fällung hervor. 10-procentige Natriumphosphatlösung verhielt sich wie die 10-procentige Chlornatriumlösung. Auch bei Zugabe des 5-fachen Volumens 10-procentiger Chlorcalciumlösung wurde die Iridiumlösung bei Zimmertemperatur nicht beeinflusst, dagegen entstand in der siedenden Flüssigkeit ein schwarzer, flockiger Niederschlag, der alles Iridium in unlöslicher Form enthielt.

II. Um zu einem iridiumreicheren Product zu gelangen, wandten wir lysalbinsaures Salz und Iridium im Verhältniss 1 : 1 an.

0.5 g lysalbinsaures Natrium wurde in 30 ccm Wasser gelöst, 2 ccm einer 25-procentigen Natronlauge und 0.9 g IrCl_4 , in 25 ccm Wasser gelöst, zugegeben. Die mit Natriumamalgam reducirte Flüssigkeit wurde, nachdem sie vom grössten Theil des gebildeten Kochsalzes und überschüssiger Natronlauge mittels Dialyse befreit worden war, mit Essigsäure gefällt und der schwarze Niederschlag, der aus dem Hydrosol des Iridiums und freier Lysalbinsäure bestand, wieder in wenig Natronlauge gelöst und gegen Wasser dialysirt. Wie bei der Darstellung des Präparats I konnte auch hier im ersten Diffusat etwas Iridium nachgewiesen werden. [Ferner fand sich Iridium gelöst im Filtrat von der durch Essigsäure erzeugten Fällung in nicht unbedeutlicher Menge, ein Beweis dafür, dass die Reduction mit Natriumamalgam abermals keine vollständige war.

Das feste Product besass dieselben Eigenschaften wie Präparat I.

0.2955 g Sbst.: 0.1191 g Ir, 0.0584 g Na_2SO_4 .

Gef. Ir 40.30, Na 6.09.

Die Lösungen der vorstehend beschriebenen Präparate von colloidalem Platin und Palladium zeigen Wasserstoffperoxyd gegenüber starke katalytische Wirkungen, während die des colloidalen Iridiums bedeutend schwächer sind. Ueber diese Versuche soll demnächst berichtet werden.