

Bemerkenswerth ist noch eine weitere, von der genannten nicht unabhängige Gesetzmässigkeit innerhalb des Systems, die bei Annahme längerer Perioden ebenfalls zerstört wird: Die beiden Anfangsglieder einer Verticalgruppe, z. B. Li, Na oder Be, Mg, setzen sich in den ersten Gruppen unzweifelhaft in den Gliedern der ungeraden Perioden fort, z. B. mit K, Rb, Cs resp. Ca, Sr, Ba; in den letzten Gruppen dagegen, ebenso zweifellos in den Gliedern der geraden Perioden. z. B. O, S in Se, Te oder F, Cl in Br, J. Nach der Mitte (4. Gruppe) zu wird gemäss den verschwindenden Unterschieden zwischen Haupt- und Neben-Gruppe auch die Zugehörigkeit der beiden Anfangsglieder weniger deutlich, sodass für C, Si die Fortsetzung ebensowohl in Ti, Zr, Ce wie in Ge, Sn, Pb, je nach dem Vergleichsmaassstab, gefunden werden kann. Wählt man die Perioden doppelt so lang, dann erscheint die Zuordnung der »typischen« Elemente zu den übrigen Angehörigen des 8-periodischen Systems willkürlicher als bisher.

Wenn also meine, von Hr. Werner abweichende Ansicht bezüglich der Anordnung des periodischen Systems in letzter Linie wohl Geschmacksache ist, so darf doch gewiss soviel gesagt werden, dass die Metalle der Eisengruppe einen vollkommen natürlichen Platz in der 8. Gruppe gemeinsam mit den Edelgasen besitzen.

Breslau, März 1905.

**241. C. Paal und Conrad Amberger:  
Zur Kenntniss des Palladiums.**

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Februar 1905.)

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung berichteten P. Jannasch und W. Bettges<sup>1)</sup> über »die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin«. Bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat auf eine heisse, schwach salzsaure Palladiumchlorürlösung schied sich unter lebhafter Gasentwicklung ein schwarzes Pulver ab, das ausgewaschen, getrocknet und geglüht wurde. Diese Substanz hielten die genannten Forscher ursprünglich für elementares Palladium. Es stellte sich aber als Oxydgemenge dieses Elements heraus. Da es sich in Königswasser nicht löste, konnte es schon aus diesem Grunde metallisches Palladium nicht sein. Wiederholungen dieses Versuchs, wobei ganz reines Palladium als Ausgangsmaterial diente, lieferten Jannasch und Bettges

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2210 [1904].

dasselbe Resultat. Sie bestimmten die Menge des in dem Reducionsproduct enthaltenen Sauerstoffs durch Erhitzen im Wasserstoffstrom und Wägung des dabei gebildeten Wassers. Die Analysen stimmten zum Theil auf die Zusammensetzung des Palladiumsuboxyds,  $\text{Pd}_2\text{O}$ , theils wurden davon abweichende Werthe gefunden. Bei späteren Versuchen wurden die Reducionsproducte, um eventuelle Oxydation durch den Luftsauerstoff auszuschliessen, nicht geglüht, sondern nur bei  $105^\circ$  getrocknet. Die Präparate lieferten aber wieder, im Wasserstoffstrom erhitzt, die einem Gehalt von ca. 7 pCt. Sauerstoff entsprechende Menge Wasser.

Vor etwas mehr als einem Jahre hatten wir in einer Mittheilung »über colloïdale Metalle der Platingruppe«<sup>1)</sup> u. a. auch über die Darstellung von colloïdalem Palladium berichtet, welches wir durch Erhitzen einer mit Palladiumchlorür versetzten und überschüssige Natronlauge enthaltenden, wässrigen Lösung von protalbinsaurem Natrium mit Hydrazinhydrat erhielten. Wenn auch bei unseren Versuchen die Reduction im Gegensatz zu der von Jannasch und Bettges angewandten Methode (l. c.) in alkalischer Lösung verlief und daher nicht ohne weiteres mit diesen Reducionsversuchen vergleichbar war, so erweckten die Befunde der genannten Chemiker doch in uns das Bedenken, ob nicht auch unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen statt des angenommenen Palladiumhydrosols ein sauerstoffhaltiges Product entstanden sei.

Wir haben daher einerseits die Versuche von Jannasch und Bettges wiederholt und theilen nachstehend das Ergebniss mit, andererseits haben wir auch unsere colloïdalen Palladiumpräparate auf einen eventuellen Gehalt an colloïdalen Palladiumoxyden geprüft (s. die zweitfolgende Mitthlg.). Für unsere Versuche verwendeten wir theils käufliches, reines Palladiumchlorür (pro analysi, von Merck), theils gingen wir von reinem, durch Reduction mittels Wasserstoff oder Hydrazin gewonnenem Palladium aus, welches wir in das Chlorür überführten. Beide Präparate gaben nach der Ausfällung des Palladiums völlig farblose Filtrate.

Als wir eine heisse Lösung von Palladiumchlorür in salzsäurehaltigem Wasser mit einer heissen, wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat versetzten, verlief die Reduction genau in der von Jannasch und Bettges (l. c.) beschriebenen Weise<sup>2)</sup>. Das Reducionsproduct, welches die von den genannten Forschern angegebene, äussere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 124 [1904].

<sup>2)</sup> Auch das Auftreten der gelben Fällung, welche Jannasch und Bettges erwähnen, konnten wir beobachten, wenn die Lösungen nicht genügend heiss zusammengebracht wurden.

Beschaffenheit besass, wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, dann auf das Filter gebracht und schliesslich in vacuo über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet. Als wir eine Probe der trocknen Substanz mit Königswasser zusammenbrachten, löste sie sich darin spielend leicht in wenigen Secunden auf. Ebenso löste sie sich leicht in Salpetersäure.

In einer Untersuchung »über die Oxyde des Platins« hat kürzlich Lothar Wöhler<sup>1)</sup> gezeigt, dass die Hydrate des Platin-Oxyduls und -Oxyds säurelöslich sind, dass sie aber mit zunehmender Entwässerung diese Eigenschaft verlieren.

Da unser Präparat nur in vacuo bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet worden war, hielten wir mit Rücksicht auf die Versuche von Jannasch und Bettges die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass es sich hier ebenfalls um ein Hydrat des Palladium-Suboxyds oder des -Oxyduls bezw. um ein Gemisch derselben handeln könnte, das erst nach völliger Entwässerung seine Löslichkeit in Königswasser verliert.

Die Frage musste sich durch eine quantitative Bestimmung des in dem Präparat eventuell enthaltenen Wassers und Sauerstoffs entscheiden lassen.

Wir bedienten uns dazu eines Apparats, der gestattet, das Reductionsproduct zuerst in einem Strom eines inactiven Gases (wir verwendeten Kohlensäure) zu entwässern und es dann im Wasserstoffstrom zu reduciren, ohne dass beim Wechseln der Gase Luft hinzutreten kann.

Er besteht aus zwei Kipp'schen Apparaten mit Wasch- und Trockenflaschen zur Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasserstoff. Die Trockenflaschen beider Apparate sind durch mit Klemmschrauben verchiessbare Kautschukschläuche mit einem Gabelrohr Y verbunden. Der Stiel des Letzteren steht durch einen Kautschukschlauch mit einem U-Rohr in Verbindung, in welchem die Substanz mittels eines Paraffinbades erhitzt werden kann. An das U-Rohr wird ein gewogenes Chlorcalciumrohr zur Bestimmung des Wassers angesetzt.

I. Versuch. In das U-Rohr des vorstehend beschriebenen Apparates kam eine abgewogene Menge des nach der Methode von Jannasch und Bettges aus reinem Palladiumchlorür dargestellten, durch Auskochen mit Wasser gereinigten und in vacuo getrockneten Palladiums. Nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure wurde in einem Strom dieses Gases  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 260° erhitzt und nach dem Erkalten die Gewichtszunahme im Chlorcalciumrohr ermittelt.

0.6574 g Sbst.: 0.0027 g H<sub>2</sub>O = 0.41 pCt. Wasser.

Hierauf verband man den Chlorcalciumapparat wieder mit dem U-Rohr und leitete zur Verdrängung der Kohlensäure Wasserstoff durch den Apparat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 40, 423.

Dann wurde im Wasserstoffstrom  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $260^{\circ}$  erhitzt und so die Menge des durch Reduction entstandenen Wassers bestimmt <sup>1)</sup>.

0.6574 g Sbst.: 0.0013 g H<sub>2</sub>O.

Das Palladium enthielt also nur 0.17 pCt. Sauerstoff.

**II. Versuch.** Da Jannasch und Bettges ihre Präparate bei schwacher Glühhitze im Wasserstoffstrom reducirt hatten, wurde der Versuch ebenfalls bei dieser Temperatur ausgeführt.

An Stelle des U-Rohrs trat ein Asbestfilterrohr von schwer schmelzbarem Gla-e, in welches das nach Jannasch und Bettges dargestellte Palladium kam. Nach Verdrängung der Luft wurde die Substanz im Kohlendioxidstrom erhitzt, jedoch nicht bis zum sichtbaren Glühen.

0.5025 g Sbst.: 0.0082 g H<sub>2</sub>O = 1.63 pCt.

Nach Bestimmung des mechanisch eingeschlossenen Wassers glühte man das Palladium im Wasserstoffstrom.

0.5025 g Sbst.: 0.0027 g H<sub>2</sub>O.

Das Präparat enthielt 0.48 pCt. Sauerstoff.

**III. Versuch.** In dem vorhergehenden Versuch wurde das Palladium vor dem Erhitzen im Wasserstoff schon im Kohlensäurestrom nahe zum Glühen erhitzt. Um nun einerseits zu entscheiden, ob bei dieser Temperatur etwa schon Sauerstoff abgespalten wird, der sich natürlich der nachfolgenden Reduction entzogen hätte, und andererseits auch um festzustellen, ob nicht bei der Reduction des Palladiumchlorürs durch Hydrazinsulfat vom reducirt Palladium Wasserstoff absorhirt worden war, haben wir folgenden Versuch angestellt:

Palladiumchlorür wurde nach der Methode von Jannasch und Bettges mit Hydrazinsulfat reducirt, die Lösung sammt Niederschlag rasch abgekühlt (um eine Zersetzung des eventuell entstandenen Palladiumwasserstoffs möglichst zu vermeiden), dann der Niederschlag auf einem Asbestfilterröhrchen gesammelt, mit  $30^{\circ}$  warmem, vorher ausgekochtem Wasser gewaschen, das Filterröhrchen mit dem noch feuchten Niederschlag mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat verbunden und sofort trocknes Kohlendioxid durchgeleitet, um das Präparat nach Möglichkeit der oxydirenden Wirkung des Luftsauerstoffs zu entziehen. Dann wurde das andere Ende des Röhrchens mit einem H. Schiff'schen Azotometer, das mit Kalilauge gefüllt werden konnte, in Verbindung gebracht. Nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, wurde das Filterröhrchen erst vorsichtig zur Verdrängung des Wassers erwärmt und schliesslich bis zum schwachen Glühen erhitzt.

Im Schiff'schen Apparat sammelte sich nur eine minimale Menge Gas an (0.3 ccm). Es war also durch das Erhitzen im Kohlensäurestrom aus dem Palladium weder Sauerstoff noch Wasserstoff abgespalten worden. Auch Kohlenoxyd, das eventuell durch Reduction der Kohlensäure entstanden sein konnte, war nicht vorhanden.

<sup>1)</sup> Vor jeder Wägung des Chlorecalciumrohrs wurde das darin enthaltene Gas (CO<sub>2</sub> resp. H) durch trockne Luft ersetzt.

Das Präparat besass nach dem Erhitzen im Kohlensäurestrom alle Eigenschaften des Palladiumschwammes und löste sich leicht und vollständig in Königswasser. Es musste also schon vor dem Erhitzen als elementares Palladium vorhanden gewesen sein.

Aus vorstehenden Versuchen geht mit aller Sicherheit hervor, dass Palladiumsalze in schwach saurer Lösung durch Hydrazinsulfat zu elementarem Palladium reducirt werden.

Der sehr geringe Sauerstoffgehalt der Präparate, wie er in den Versuchen I und II gefunden wurde, ist jedenfalls erst während des Trocknens von dem ausserordentlich fein vertheilten Palladium aus der Luft aufgenommen worden <sup>1)</sup>.

Die von Jannasch und Bettges beobachtete Unlöslichkeit ihrer Palladiumfällungen in Königswasser und ihr beträchtlicher Sauerstoffgehalt sind auf das nachträgliche Glühen an der Luft zurückzuführen, denn als wir ein nach Jannasch und Bettges dargestelltes Präparat, das sich leicht in Königswasser löste,  $\frac{1}{2}$  Stunde im Porzellantiegel glühten, war es ebenfalls in Königswasser unlöslich geworden.

Dieser Befund steht in Uebereinsimmung mit den Beobachtungen von Wilm<sup>2)</sup>, sowie von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields<sup>3)</sup>, welche fanden, dass Palladiumschwarz bei Rothgluth reichlich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt.

Wie eingangs angegeben, haben Jannasch und Bettges bei späteren Versuchen ihre Palladiumfällungen nicht mehr geblüht, sondern nur bei 105° getrocknet. In den so getrockneten Präparaten fanden sie ebenfalls einen Sauerstoffgehalt von 7.3 pCt. und 7.1 pCt. Wir haben 2 Palladiumproben, die nach der Methode von Jannasch und

<sup>1)</sup> Bei genauen quantitativen Bestimmungen des Palladiums wird sich jedenfalls vor der Wägung das Erhitzen des abgeschiedenen Metalls im Wasserstoffstrom in der von Jannasch und Bettges angegebenen Weise empfehlen. Zu berücksichtigen ist, dass das Palladium, wenn man es in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten lässt, wieder Wasserstoff aufnimmt und dieser an der Luft zu Wasser oxydirt wird, sodass das Gewicht des Palladiums um jenes vermehrt wird. Man wird daher nach der Reduction mit Wasserstoff im Stickstoff- oder Kohlensäure-Strom nochmals erhitzen, um den absorbirten Wasserstoff zu verdrängen und dann erst in der inactiven Gasatmosphäre erkalten lassen. Das Erhitzen des Palladiums bietet noch den weiteren Vortheil, dass das in sehr fein vertheiltem Zustande ausgeschiedene Element eine dichtere Beschaffenheit annimmt und dadurch an der Luft weniger leicht oxydirbar wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2225 [1882].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 325.

Bettges dargestellt waren, nach dem Trocknen in vacuo bei Zimmertemperatur auf Uhrgläsern in dünner Schicht ausgebreitet und die eine 2 Stunden, die andere 3 Stunden im Trockenschrank auf  $105^{\circ}$  erhitzt. Beide Proben lösten sich nachher bis auf einen sehr geringen schwarzen Rückstand mit Leichtigkeit in Königswasser und Salpetersäure. Es war somit nur eine ganz geringfügige Umwandlung in das in Königswasser unlösliche Oxyd vor sich gegangen und die Hauptmenge des Palladiums unverändert geblieben.

IV. Versuch. Eine quantitative Bestimmung des beim Erhitzen auf  $105^{\circ}$  vom Palladium aufgenommenen Sauerstoffs ergab folgendes Resultat:

Das nach der Methode von Jannasch und Bettges aus Palladiumchlorür dargestellte Präparat wurde vorerst 20 Stunden in vacuo über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet und dann, in dünner Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet,  $2\frac{1}{2}$  Stunden im Trockenschrank auf  $105^{\circ}$  erhitzt. Die vacuumtrockene Substanz hatte während des Erhitzens ihr Gewicht nicht verändert. Eine kleine Probe der Substanz löste sich vollständig in Königswasser.

Die Bestimmung des im Präparate enthaltenen Wassers und Sauerstoffs geschah wie bei Versuch II.

0.6086 g Subst. gaben, im Kohlensäurestrom erhitzt,  $0.0031 \text{ g H}_2\text{O} = 0.51 \text{ pCt. H}_2\text{O}$  und beim Glühen im Wasserstoffstrom  $0.001 \text{ g H}_2\text{O}$ . Daraus ergibt sich der Gehalt des Palladiums an Sauerstoff zu  $0.15 \text{ pCt.}$

Wir können uns diesen Widerspruch zwischen den Resultaten von Jannasch und Bettges und den unseren nur so erklären, dass entweder bei den Analysen von Jannasch und Bettges eine Verwechslung mit den an der Luft geglühten, sauerstoffhaltigen Präparaten stattgefunden hat, oder dass der zur Reduction verwendete Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff (aus der Luft) zur Wirkung kam. Fein vertheiltes Palladium wirkt wie Platin auf sauerstoffhaltigen Wasserstoff schon in der Kälte katalytisch unter Bildung von Wasser ein. Wir haben daher auch bei unseren Versuchen vor der Behandlung unserer Präparate mit Wasserstoff sorgfältig die Luft durch Kohlensäure verdrängt.

Da die Darstellung unserer schon beschriebenen Präparate von colloïdalem Palladium (l. c.) durch Reduction mit Hydrazinhydrat in alkalischer Lösung geschieht, so haben wir, um sicher festzustellen, dass unter diesen Versuchsbedingungen ebenfalls die Reduction zu elementarem Palladium erfolgt, Palladiumchlorür bei Gegenwart von überschüssigem Alkali theils mit Hydrazinhydrat, theils mit Hydrazinsulfat reducirt.

Versetzt man eine schwach salzsaure Lösung von Palladiumchlorür mit Natronlauge, so färbt sich die Lösung rothbraun und bleibt bei Anwen-

dung verdünnter Lösungen, selbst in Anwesenheit eines grossen Alkaliüberschusses, meistens klar. In concentrirteren Flüssigkeiten scheidet sich ein feiner, rostfarbiger Niederschlag von  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  ab, der in der Lösung suspendirt bleibt. Giebt man nun Hydrazinhydrat oder Hydrazinsulfat hinzu, so tritt schon in der Kälte unter Aufschäumen sofort Reduction ein. Die feine, schwarze Ausscheidung ballt sich beim Erwärmen zu einer sehr voluminösen, schwammigen Masse zusammen, während die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Auswaschen auf dem Filter wurde das Reductionsproduct gereinigt und hierauf in vacuo getrocknet. Es löste sich leicht und vollständig in Salpetersäure und Königswasser. Spricht schon dieses Verhalten für die elementare Natur des Körpers, so ergibt sie sich mit Sicherheit aus folgendem, quantitativen Versuch:

Versuch V. Das in der vorstehend beschriebenen Weise gewonnene und 20 Stunden in vacuo getrocknete Palladium wurde, wie bei Versuch I angegeben, 1 Stunde im Kohlensäurestrom auf  $235^\circ$  und dann  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dieselbe Temperatur im Wasserstoffstrom erhitzt. 0.5465 g Sbst. gaben, im Kohlensäurestrom erhitzt, 0.0025 g  $\text{H}_2\text{O} = 0.46$  pCt. Wasser und im Wasserstoffstrom 0.0025 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus letzterer Wassermenge berechnet sich der Gehalt an Sauerstoff zu 0.41 pCt.

Palladiumsalze werden also sowohl in saurer als in alkalischer Lösung durch Hydrazin zu elementarem Palladium reducirt.

#### 242. C. Paal und Conrad Amberger: Ueber Palladiumwasserstoff.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Februar 1905.)

Für die in der nachfolgenden Mittheilung zu beschreibenden Versuche zur Darstellung des colloidalen Palladiumwasserstoffs schien es uns wünschenswerth, die Eigenschaften eines von organischer Substanz freien und dabei möglichst fein vertheilten Palladiumwasserstoffs kennen zu lernen. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Palladiumwasserstoff hat seit seiner Entdeckung durch Graham<sup>1)</sup> metallisches Palladium hauptsächlich in Form von Blech oder Draht, seltener Palladiumschwamm, gedient. Ueber das Verhalten des feinst vertheilten Palladiums in der Gestalt von Palladiumschwarz gegen

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. 129, 595; 136, 317.