

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° 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 H_2O . 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 Graham¹⁾ 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

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

Wasserstoff ist bis zur Untersuchung von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields¹⁾ wenig bekannt geworden. Diese Forscher haben u. a. die Menge des von Palladiumschwarz aufnehmbaren Wasserstoffs festgestellt und zu 873 Vol. gefunden.

Wir haben unsere Versuche an fein vertheiltem Palladium unter Bedingungen angestellt, denen auch unsere Präparate von colloidalen Palladium²⁾ unterworfen werden konnten, um auf diese Weise zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen. Da das protalbinsaure Natrium, die organische Komponente in unseren colloidalen Präparaten, nur bis 150^o unzersetzt erhitzt werden kann, und die Palladiumcolloide, längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, in Gel übergehen, dagegen Erhitzen auf 100—110^o gut vertragen, so haben wir auch beim Palladiummohr die Einwirkung des Wasserstoffs sich bei letzterer Temperatur vollziehen lassen. Nach den Versuchen der oben genannten englischen Forscher verliert mit Wasserstoff beladenes Palladiumschwarz 92 pCt. des ersteren schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, während die letzten Reste occludirten Wasserstoffs nach älteren Beobachtungen R. Böttger's³⁾, die an Palladiumwasserstoff in Blechform gemacht wurden, erst bei längerem Glühen entweichen. Wir haben auch bei unseren Versuchen dieses Ergebniss bestätigen können.

Wir nahmen unsere Versuche mit Palladiumschwarz in dem in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Apparate vor, der ein abwechselndes Erhitzen in einem Kohlensäure- und Wasserstoff-Strom unter vollständigem Ausschluss der Luft ermöglichte, was bei der enormen Oxydationsfähigkeit des Palladiumwasserstoffs in feiner Vertheilung unbedingt nöthig ist.

Die Menge des durch das Palladium absorbirten Wasserstoffs ermittelten wir durch Erhitzen im Kohlensäurestrom und Ueberführung in ein Kalilauge enthaltendes H. Schiff'sches Azotometer. Dabei zeigte sich, dass die Verdrängung des ursprünglich im Apparat vorhandenen Wasserstoffs, der nicht vom Palladium aufgenommen worden war, durch Kohlensäure unverhältnissmässig lange Zeit in Anspruch nahm, was darauf schliessen liess, dass das Palladium schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil des occludirten Wasserstoffs langsam wieder abgibt. Dies veranlasste uns, das Verhalten des Wasserstoffs gegen Palladium auch bei Temperaturen unter 0^o zu untersuchen, indem wir zuerst im Wasserstoffstrom auf 110^o erhitzen und dann

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 325; Zeitschr. f. physikal. Chem. 26, 109.

²⁾ Diese Berichte 37, 124 [1904].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [N. F.], 9, 193.

das Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre bis auf -10° abkühlten. Derartige Versuche sind unseres Wissens, wenigstens unter den von uns gewählten Bedingungen, noch nicht angestellt worden.

A. de Hemptinne¹⁾ hat zwar vor einigen Jahren die Einwirkung von Wasserstoff auf Palladium bei sehr tiefen Temperaturen, von -78° bis $+20^{\circ}$ studirt, doch war sein Palladium vorher mit Kohlenoxyd in Berührung gebracht worden. Er stellte ein auffallendes Zunehmen der Wasserstoff-Absorption bei $+20^{\circ}$ fest.

Unsere Versuche, die mit Palladiummohr, das nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt worden war, ausgeführt wurden, gaben keine genau übereinstimmenden Resultate, doch zeigte sich bei Anwendung einer Kältemischung eine sehr erhebliche Zunahme an occludirtem Wasserstoff.

Die von Mond, Ramsay und Shields (l. c.) beobachtete maximale Aufnahme von 873 Vol. Wasserstoff konnten wir bei unseren Versuchen nicht erreichen, was wohl damit zusammenhängt, dass wir wahrscheinlich andere Versuchsbedingungen gewählt hatten wie die englischen Forscher²⁾.

Die von uns dargestellten Präparate von Palladiumwasserstoff erwiesen sich in verschiedenem Grade pyrophorisch, eine Erscheinung, die schon von R. Böttger (l. c.) auch an einem elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen, mit Palladiumschwarz überzogenen Palladiumblech beobachtet wurde.

Das für unsere Versuche verwendete Palladiumschwarz wurde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigt und dann 24 Stunden in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die Versuche zur Darstellung von Palladiumwasserstoff wurden in der Weise ausgeführt, dass abgewogene Mengen des Palladiums in das U-Rohr des in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Apparats kamen und nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure und dieser durch Wasserstoff 20 Minuten auf $100-110^{\circ}$ erhitzt wurden. Dann liess man im Wasserstoffstrom erkalten, ersetzte den Wasserstoff durch einen Kohlendioxydstrom, verband das U-Rohr mit dem Schiff'schen Apparat und erhitzte die Substanz im Paraffinbade, bis das Volumen des Wasserstoffs im Azotometer nicht mehr zunahm.

In der nachstehenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse verzeichnet. In der letzten Verticalreihe der Tabelle ist die Menge des occludirten, resp. beim Erhitzen frei gewordenen Wasserstoffs, auf 1 Volumen Palladium bezogen, angegeben, wobei die Dichte des Palladiums zu 12 angenommen wurde.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1898, II, 884.

²⁾ In den uns zugänglichen Abhandlungen (l. c.) sind die experimentellen Details nicht angegeben.

erch	Präparat	Gewicht der Substanz g	Volumen des beim Erhitzen abgegebenen Wasserstoffs	H-Volumen bei 0° u. 760 mm ccm	H in pCt.	Atomverhältniss von Pd : H	Volumen Wasserstoff auf 1 Volumen Pd bezogen
I.	Palladiumschwarz, durch Reduction von PdCl ₂ mit gasförm. H dargestellt	0.635	24.7 ccm (18°, 757 mm)	22	0.31	3.03 : 1	415 : 1
I.	Palladiumschwarz, durch Reduction mit N ₂ H ₄ . H ₂ SO ₄ in alkal. Flüssigkeit dargestellt	0.588	20.4 ccm (9.5°, 751 mm)	19.2	0.293	3.2 : 1	392 : 1
I.	Palladiumschwarz, wie bei I.	0.3955	23.9 ccm (12.5°, 745 mm)	22.25	0.505	1.86 : 1	674 : 1
V.	Palladiumschwarz, durch Reduction mit N ₂ H ₄ . H ₂ SO ₄ in saurer Lösung dargestellt	0.3497	19.1 ccm (15°, 746 mm)	17.6	0.45	2.09 : 1	607 : 1

Zu Versuch I sei bemerkt, dass zur Zersetzung des Palladiumwasserstoffs das U-Rohr mit der Substanz im Paraffinbade auf 250° erhitzt wurde. Da bei dieser Temperatur noch nicht der gesammte, occludirte Wasserstoff wieder frei wird, so ist in Wirklichkeit die aufgenommene Menge Wasserstoff etwas grösser, als bei dem Versuch gefunden wurde.

Bei Versuch II erhitzte man die Substanz zur Austreibung des Wasserstoffs zuerst auf 125°, wobei 10 ccm in das Azotometer übergingen. Als keine merkliche Volumenzunahme mehr stattfand, wurde noch 1½ Stunden auf 220° erhitzt und so noch weitere 10.5 ccm Wasserstoff (uncorr.) erhalten.

Im Versuch III wurde nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom das U-Rohr mit der Substanz in einer Kältemischung auf -10° abgekühlt, und die Mischung erst nach Verdrängung des Wasserstoffs durch Kohlensäure wieder entfernt. Von -10° bis +20° gingen 6 ccm Wasserstoff in das Azotometer über. Bei ganz schwachem Erwärmen mit freier Flamme entwickelten sich rasch 14 ccm und schliesslich bei schwachem Glühen noch 4 ccm Gas (uncorr.).

Versuch IV wurde wie III ausgeführt. Von -10° bis +40° gingen 6 ccm, von 40-145° 12 ccm und beim Erhitzen zur schwachen Rothgluth nur mehr 1.7 ccm Wasserstoff (uncorr.) über.

Der feinvertheilte Palladiumwasserstoff ist je nach seinem Wasserstoffgehalt in verschiedenem Grade pyrophorisch. Wasserstoffreiche Präparate erhitzen sich, an die Luft gebracht, sofort unter Funken-sprühen bis zum Glühen.