

**148. W. Manchot und J. König: Über eine Kohlenoxyd-Verbindung des Palladiums. (Über Metall-Kohlenoxyd-Salze, XIII.)**

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]  
(Eingegangen am 17. März 1926.)

Das Palladium ist das einzige Metall der Platingruppe, von welchem noch keine Kohlenoxyd-Verbindung bekannt ist, da sich eine ältere Literatur-Angabe über solche Verbindungen zufolge meiner letzten Mitteilung<sup>1)</sup> als irrtümlich herausgestellt hat. Wir haben uns neuerdings bemüht, diese Lücke auszufüllen, und es ist uns gelungen, eine Kohlenoxyd-Verbindung des Palladiums zu erhalten.

Schüttelt man das in Alkohol schwer lösliche Palladiumchlorür, in Alkohol suspendiert, mit Kohlenoxyd, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur und wenn der Alkohol etwas wasserhaltig ist, alsbald Abscheidung von schwarzem Palladium ein. Diese läßt sich verzögern, wenn man die Temperatur erniedrigt und zugleich den Alkohol möglichst wasserfrei zur Anwendung bringt. Bei 0° wird mit absol. Alkohol, an dessen Stelle sich vorteilhaft auch Methylalkohol verwenden läßt, Kohlenoxyd reichlich und ziemlich rasch aufgenommen. Das in der Flüssigkeit suspendierte, bräunlich rote, fast ziegelrote Palladiumchlorür wird allmählich immer heller und geht über Zwischenfarben, welche an die Farbe des Mangansulfides erinnern, in eine ziemlich helle, gelbbraune Substanz über. Ein Versuch mit ca. 0.4 g Substanz läßt sich in etwa 1–2 Stdn. zu Ende bringen, je nachdem wie intensiv man schüttelt.

0.3995 g Sbst. (99 %  $\text{PdCl}_2$  enthaltend) absorbierte in Methylalkohol bei 0° 50.2 ccm (red. Dampfspannung des Methylalkohols vergl. Landolts Tabellen).

Hierbei wird 1 Mol. CO auf 1 Mol.  $\text{PdCl}_2$  aufgenommen (ber. 22.4 Liter, gef. 22.5 Liter). Braucht man allzu lange Zeit für die Absorption, so tritt jedoch auch unter diesen Bedingungen schließlich — nach einigen Stunden — Reduktion ein, namentlich mit nicht ganz wasserfreien Materialien. Zugleich wurde dann eine nachträgliche Zunahme der Gasabsorption um einige Kubikzentimeter beobachtet, vermutlich weil der Palladium-Mohr entsprechend den kürzlich veröffentlichten interessanten Beobachtungen von W. Traube<sup>2)</sup> etwas Kohlenoxyd aufnimmt, während das entstehende Kohlendioxyd im Alkohol gelöst bleibt.

Es ist deshalb zweckmäßig, auch während des Schüttelns jede Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden, indem man das Schüttelgefäß immer wieder in das Eis eintaucht. Wenn man diesen Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit außer acht läßt, kann es vorkommen, daß die hellbraune Farbe der Kohlenoxyd-Verbindung nur ganz vorübergehend oder gar nicht auftritt und nur eine schwarze Abscheidung von Palladium zu erkennen ist. Auf diesen Einfluß von Temperatur und Wasser ist es wohl auch zurückzuführen, daß Kohlenoxyd-Verbindungen des Palladiums bisher unbekannt waren, obgleich Palladium für Erkennung und Bestimmung des Kohlenoxydes schon sehr viel benutzt worden ist.

Für die präparative Darstellung dieser Kohlenoxyd-Verbindung kommt man viel besser zum Ziel, wenn man über trockenes Palladiumchlorür

<sup>1)</sup> B. 58, 2518 [1925].    <sup>2)</sup> B. 58, 2773 [1925].

bei Zimmertemperatur Kohlenoxyd leitet, welches mit Methylalkohol-Dampf beladen ist. Hierfür leitet man mit Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrocknetes Kohlenoxyd zunächst durch wasserfreien Methylalkohol. Das Palladiumchlorür nimmt dann sehr rasch gelbbraune, manchmal fast citronengelbe Farbe an. Die Umwandlung von 0.5 g Palladiumchlorür kann so in 1 Stde. vollendet sein, nimmt aber manchmal einige Stunden in Anspruch. Ist sie vollendet, so wird noch etwa 2 Stdn. trockenes (methylalkohol-freies) Kohlenoxyd über das Reaktionsprodukt geleitet, wobei die Temperatur auf ca. 30–40° gesteigert werden kann, um etwa anhängenden Methylalkohol und Spuren von Wasser zu vertreiben, welche in dem Palladiumchlorür von der Darstellung her meist vorhanden sind. Diese mit Vorsicht auszuführende Nachbehandlung ist wesentlich für die Haltbarkeit des Präparates, weil dieses sonst beim Herausbringen aus der Kohlenoxyd-Atmosphäre schon nach 1/2 Stde. schwarz und allmählich vollständig zersetzt wird. Das richtig gelungene Präparat läßt sich im Exsiccator über Phosphorperoxyd einige Tage unverändert aufbewahren.

Zur Analyse wurde zum Zwecke der Palladium- und Chlor-Bestimmung die Substanz in 1-proz. halogen-freier Natronlauge unter Zusatz von Hydrazinsulfat auf dem Wasserbad erwärmt. Wenn das Palladium sich vollständig abgesetzt hatte, wurde es abfiltriert, mit heißem Wasser oder sehr verdünnter Essigsäure gewaschen, getrocknet, nachdem das Filter für sich verascht war, im Wasserstoff-Strom geglüht und nach Erkalten in Kohlensäure zur Wägung gebracht. Im Filtrat wurde Chlorsilber ausgefällt. Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennen mit Bleichromat-Kaliumbichromat-Gemisch unter Vorlage von Kupferoxyd und Silberspiralen bestimmt.

0.2412 g Sbst.: 0.1206 g Pd, 0.3237 g AgCl. — 0.2089 g Sbst.: 0.1051 g Pd, 0.2812 g AgCl. — 0.2559 g Sbst.: 0.0511 g CO<sub>2</sub>, 0.0080 g H<sub>2</sub>O.

PdCl<sub>2</sub>, CO. Ber. Pd:Cl:CO = 1:2:1. Gef. Pd:Cl:CO = 1:2.00(1.99):0.96.

Aus den Analysen ergibt sich das Atomverhältnis Pd:Cl:CO = 1:2:1 entsprechend der Formel PdCl<sub>2</sub>, CO.

Die zahlreichen Analysen, welche wir ausgeführt haben, zeigten stets eine kleine Menge Wasser an, etwa 2.6–3.1 %, was etwa 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O (4.2 %) nahekommt. Auch die gefundenen Prozentzahlen für Pd, Cl und CO würden dem entsprechen. Doch halten wir dies für zufällig und die Formel PdCl<sub>2</sub>, CO für die richtige. Der Wassergehalt des Produktes dürfte größtenteils aus dem angewandten Palladiumchlorür (vergl. unten) herkommen, vielleicht zum Teil bei der ziemlich lang dauernden Darstellung aufgenommen worden sein.

Mit Wasser übergossen, wird die Substanz nicht gleich, aber beim Stehen bald dunkel; beim Erwärmen wird sie rasch unter starker Kohlensäure-Entwicklung zersetzt, ebenso beim Erwärmen mit Salzsäure. Hierbei scheidet sich gleichzeitig metallisches Palladium ab. PdCl<sub>2</sub>, CO + H<sub>2</sub>O = Pd + CO<sub>2</sub> + 2HCl. Ammoniakalische Silberlösung wird geschwärzt, wobei natürlich auch schwarzes Palladiummetall mit ausfällt. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird die Verbindung langsam zersetzt. Beim trocknen Erhitzen über etwa 60° wird sie schwarz.

Die ungefähr bei Zimmertemperatur liegende optimale Entstehungstemperatur für die Kohlenoxyd-Verbindung ist beim Palladium auffallend niedrig, weit niedriger als bei den anderen fünf Platinmetallen, wo die Reaktion erst über 100° merklich wird und bei noch erheblich höherer Temperatur ihr Optimum hat, wobei sie dann immer noch kohlenoxyd-reiche Verbindungen, z. B. RuCl<sub>2</sub>, (CO)<sub>2</sub>, IrCl<sub>2</sub>, (CO)<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>, (CO)<sub>2</sub> und RhCl<sub>2</sub>, RhO, 2CO liefert. Beim Palladium dagegen liefert die Reaktion bei Zimmer-

temperatur bereits die Verbindung  $\text{PdCl}_2, \text{CO}$ , also die kohlenoxyd-ärmste von den etwa möglichen Verbindungen, obgleich Palladium eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Vierer-Komplexen besitzt. CO-reichere Palladiumverbindungen, wie  $\text{PdCl}_2, 2\text{CO}$ , wären somit bei noch niedrigerer Temperatur zu erwarten, da der Fall des Platins zeigt, daß höhere Reaktionstemperatur kohlenoxyd-ärmere Verbindungen entstehen läßt.

Für die Darstellung ist es notwendig, reines Palladiumchlorür zu verwenden. Wir haben für diese Versuche nur platin-freies Palladium benutzt unter Anwendung des kürzlich<sup>3)</sup> angegebenen Reinigungs- und Prüfungsverfahrens. Wenn man ferner Chlorür benutzt, welches aus Palladiummetall mittels Königswassers hergestellt ist, so kann es, auch wenn man mehrmals mit Salzsäure abgedampft hat, vorkommen, daß die Darstellung der Kohlenoxyd-Verbindung mißlingt. Es rührt dies davon her, daß mit Königswasser bereitete Präparate leicht etwas Nitrat enthalten (vergl. unten). Wir haben deshalb bei den späteren Versuchen nur noch durch Analyse auf Reinheit geprüftes Palladiumchlorür benutzt. Dasselbe enthielt 99%  $\text{PdCl}_2$ . Der Rest ist Wasser. Der Wassergehalt des Palladiumchlorürs scheint übrigens für das Gelingen der Darstellung eine gewisse Rolle zu spielen. Ist zu viel Wasser zugegen, so tritt bei der Kohlenoxyd-Einwirkung leicht Schwärzung ein. Andererseits erleichtert ein gewisser sehr geringer Wassergehalt das Gelingen der Operation und ist vielleicht dafür überhaupt notwendig.

Doch dürfte die in der letzten Mitteilung erwähnte Gegenwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure gegen die Aufnahme des Kohlenoxydes wohl weniger durch eine Bindung des Wassers als vielmehr daraus zu erklären sein, daß diese Säuren selbst sich mit dem Palladiumsalz zu stabilen Komplexen vereinigen und dadurch ähnlich wie beim Gold<sup>4)</sup> die Addition des Kohlenoxyds erschweren.

Palladiumnitrat, nach N. W. Fischer<sup>5)</sup> bereitet, reagiert, wie wir fanden, mit Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur sehr heftig. Man kann auch hier je nach dem Trocknungsgrad eine meist sehr rasch vorübergehende Hellfärbung des dunkelgelben Palladiumsalzes beobachten. Doch hat man nicht immer Zeit, sie wahrzunehmen; denn sie wird sofort überholt von Schwärzung unter heftiger Gasentwicklung, welche die Substanz aus dem Schiffchen herausschleudert und von starker Wärmeentwicklung begleitet ist. Im Prinzip findet also auch bei dem Nitrat die Oxydation des Kohlenoxyds so statt, daß zunächst Anlagerung des letzteren erfolgt.

#### Zur Theorie der Oxydationsprozesse.

Die Kohlenoxyd-Verbindungen der Platin-Metalle und ihrer Nachbarn im Periodischen System liefern interessantes Material zur theoretischen Beurteilung der Oxydationsprozesse. Es ergibt sich ganz allgemein, daß der Oxydation des Kohlenoxydes durch ein Metallsalz eine Anlagerung des Kohlenoxydes an das Metallsalz vorausgeht. Diese Anlagerung kann (z. B. beim Kupferchlorür<sup>6)</sup>, Silbersulfat<sup>7)</sup> auch rückläufig werden, ohne daß es zu einer Oxydation des Kohlenoxydes kommt:  $\text{CuCl} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuCl}, \text{CO}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Andererseits ist das Molekülverhältnis, in welchem Metallsalz und Kohlenoxyd sich gegenseitig binden, ganz unabhängig von dem stöchiometrischen Verhältnis, welches zur vollständigen

<sup>3)</sup> B. 58, 2520 [1925].      <sup>4)</sup> Manchot und Gall, B. 58, 2175 [1925].

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. 71, 432 [1847].      <sup>6)</sup> vergl. Manchot, A. 359, 100 [1905].

<sup>7)</sup> Manchot, B. 57, 1157 [1924].

Oxydation des Kohlenoxydes durch das Metallsalz — oder umgekehrt ausgedrückt zur vollständigen Reduktion des Metalls durch Kohlenoxyd — erforderlich wäre. Man kann hierbei drei Fälle unterscheiden. Es kann erstens so sein, daß die entstehende Kohlenoxyd-Verbindung die Komponenten in den Mengen enthält, welche einer glatt aufgehenden Oxydation des Kohlenoxydes entsprechen, z. B. bei Palladiumchlorür:  $\text{PdCl}_2, \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd} + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$ . Häufig ist aber auch der zweite Fall, daß mehr CO pro Atom Metall gebunden wird als der nachfolgenden Oxydation des Kohlenoxydes entspricht, so in den Verbindungen  $\text{RuCl}_2, 2\text{CO}$ , ferner  $\text{AuCl}, \text{CO}$ , sowie  $\text{RhCl}_2, \text{RhO}, 3\text{CO}$  und anderen.

Diese ganz allgemein gültige Feststellung, daß die erste Aneinanderlagerung von Oxydationsmittel und oxydabler Substanz ganz unabhängig ist von dem stöchiometrischen Verhältnis, nach welchem der eigentliche Oxydationsvorgang nachher abläuft, ist von prinzipieller Bedeutung für die theoretische Beurteilung der Oxydationsvorgänge überhaupt; denn es sind offenbar nur Spezialfälle dieses allgemeinen Prinzips, welche in den eben besprochenen Fällen  $\text{PdCl}_2, \text{CO}$  einerseits und  $\text{RuCl}_2, (\text{CO})_2$  andererseits vorliegen. Es existiert noch die dritte Möglichkeit, daß in der Verbindung von Oxydationsmittel und oxydabler Substanz das Oxydationsmittel überwiegt. Dann kommt es zu einem Mehrverbrauch des Oxydants unter Bildung eines Peroxydes („Primäroxydes“) und eventuell zum Mitoxidiertwerden eines „Acceptors“. Diesem Typus gehören eine Reihe der früher von mir studierten Oxydationsvorgänge mit „Sauerstoff-Aktivierung“ an. Hieraus erklärt sich das zuweilen beobachtete eigentümliche Hinausschießen der ersten Phase von Oxydationsprozessen über das Verhältnis, welches die glatt aufgehende Gleichung für die vollständige Oxydation anzeigt. Diese Vorgänge entsprechen somit durchaus den Anschauungen, welche von mir bei meinen ersten Studien über Oxydationsprozesse schon vor längerer Zeit<sup>8)</sup> vertreten worden sind und nach welchen einer Oxydation stets eine Anlage von Oxydants und oxydabler Substanz vorausgeht.

Durch die Darstellung der vorstehenden Kohlenoxyd-Verbindungen des Palladiums habe ich für 5 Platinmetalle die Existenz von Kohlenoxyd-Verbindungen neu nachgewiesen, und es sind nunmehr von allen 6 Metallen der Platingruppe Kohlenoxyd-Verbindungen bekannt.

Dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München, welcher für die Beschaffung von Palladium und anderen Platinmetallen Mittel zur Verfügung gestellt hat, möchte ich für diese Unterstützung der Arbeit wärmsten Dank sagen.

<sup>8)</sup> A. **325**, 96, 102 [1902]; Z. a. Ch. **27**, 430 [1901]; Zusammenfassung: Verh. phys. med. Ges. Würzburg **39**, 215 [1908]; A. **387**, 257 [1912]; Z. a. Ch. **140**, 35 [1924].