

Notiz über die kolloidale Natur der schwarzen, mittels Kohlenoxyd erhaltenen Palladium- lösung

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1905.)

Als die Einwirkung des Kohlenmonoxydes auf eine Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff untersucht wurde,¹ drängte sich der Gedanke auf, daß auch die bekannte, als empfindliche Reaktion benützte Dunkelfärbung einer Palladiumchlorürlösung durch das genannte Gas von der Bildung kolloidalen Palladiums herrühren könnte.

Die Farbe sowie die Unbeständigkeit der Lösung beim Zusatz von Elektrolyten ließen diesen Zustand vermuten und es erschien daher lohnend, einige Versuche anzustellen, welche das kolloidale Wesen der erwähnten Lösung weiter dartun sollten.

Darstellung der Lösung.

Die Dunkelfärbung wurde auf die bekannte Weise durch Einleiten von Kohlenoxyd in eine reine Palladiumchloridlösung hervorgerufen. Das Lösungswasser braucht nicht, wie bei den Versuchen mit Gold, reinstes Leitfähigkeitswasser zu sein; es genügt zu diesem Zwecke wohl auch gewöhnliches destilliertes. Leitungswasser erwies sich als ungeeignet, indem

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 525.

die anfangs entstehende Färbung bald in eine Fällung übergeht.

Die Konzentration der angewandten Lösungen schwankte zwischen 0·0005 und 0·05% Palladiumgehalt.

Das Kohlenoxyd wurde einmal aus Blutlaugensalz und konzentrierter Schwefelsäure, ein zweitesmal aus Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt, wobei in allen Fällen identische Färbungen erzielt wurden.

Die Reaktion zwischen Palladiumchlorür und Kohlenoxyd verläuft rascher als die zwischen einer Goldchloridchlorwasserstofflösung und demselben Gas; ihr Ende ist aus der schließlich konstanten Leitfähigkeit der Lösung zu erkennen. Auch hier ist die Reduktion eine vollständige, indem das eingeeengte Filtrat der z. B. durch Salzsäure gefällten Lösung kein Palladium mehr enthält.

Eigenschaften der Lösung.

Die bekannte schwarzbraune Farbe der Lösung ist identisch mit der Färbung, die eine Palladiumchlorürlösung der Boraxperle verleiht, welche, wie kürzlich gezeigt wurde, auch andere Edelmetalle kolloidal löst.¹ Auch das nach Bredig's Methode durch elektrische Zerstäubung² erhaltene kolloidale Palladium besitzt bekanntlich die gleiche Farbe.

Die Haltbarkeit der bei Anwendung sehr reinen Wassers erhaltenen verdünnten Lösungen ist gleich der einer kolloidalen Goldlösung unbeschränkt, solange man das Eindringen von Elektrolyten aus der Luft oder aus dem Aufbewahrungsgefäß verhindern kann. Konzentriertere Lösungen (mit 0·01 und mehr Prozent Palladiumgehalt) lassen nach einiger Zeit einen Teil des Palladiums als schwarzen Niederschlag fallen. Beim Kochen verändert sich die Farbe nicht; bei fortgesetztem Eindampfen wird sie dunkler, bis sich endlich das Metall als Niederschlag abscheidet.

¹ Donau, Monatshefte für Chemie, 25, 545 beziehungsweise 913.

² Bredig, Zeitschr. für angew. Chemie, 1898. Okt.

So ließen sich zum Beispiel 50 cm^3 einer 0.005 prozentigen Lösung bis auf ungefähr 2 cm^3 eindampfen, worauf sich der größte Teil des Palladiums absetzte.

Die Flüssigkeit konnte durch Dialyse von der enthaltenen Salzsäure nicht völlig befreit werden, indem sich bei längerer Versuchsdauer das Metall zum Teil als schwarzes Pulver niederschlug. Die Filtration durch poröse Tonzellen ging sehr leicht vor sich; hierbei schied sich nur ein schwacher Niederschlag ab und die filtrierte Lösung besaß fast die Intensität der nicht filtrierten. Setzte man der Lösung vorher noch etwas von einem Schutzkolloid (zum Beispiel Gummi arabicum oder Gelatine) zu, so ließ sie sich unverändert filtrieren. Schütteln mit Tierkohle verursachte sofortige Entfärbung; diese trat aber erst nach längerer Zeit ein, wenn die Lösung vor dem Schütteln mit geringen Mengen von Schutzkolloiden versetzt worden war. Ähnlich wie Tierkohle wirkte Baryumsulfat, welches nach dem Absetzen zum Teil dunkel gefärbt erschien.

Elektrolyte wirkten fällend, doch in etwas geringerem Grade, als auf eine empfindliche kolloidale Goldlösung; es bedarf einiger Zeit, bis sich das gefällte Metall abgesetzt hat und die darüberstehende Flüssigkeit farblos erscheint.

Man kann sich aber auch gleich nach dem Zusatz eines Elektrolyten von dessen fällender Wirkung überzeugen, indem man die Lösung filtriert, wobei ein farbloses Filtrat erhalten wird, während die reine Lösung natürlich unverändert durch das Filter läuft.

So dauerte es beim Zusatz von einigen Kubikzentimetern Leitungswasser zu ungefähr 30 cm^3 Lösung viele Stunden bis zur völligen Entfärbung der letzteren, obgleich das Filtrat der noch dunklen Lösung schon wenige Minuten nach dem Versetzen mit Leitungswasser farblos war. Eine baldige Entfärbung konnte zum Beispiel beim Zusatz von $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ einprozentiger Kochsalzlösung zu 10 cm^3 einer 0.005 prozentigen Palladiumflüssigkeit beobachtet werden.

Auch hier trat die Wirkung von Schutzkolloiden sehr deutlich zu Tage; so ließen sich ungefähr 10 cm^3 der dunklen Palladiumlösung obiger Konzentration bei Zusatz von Gummi arabicum oder Gelatine erst durch einen bedeutenden Überschuß einer Kochsalzlösung fällen.

Zur Feststellung der Zusammensetzung des Niederschlages wurden 0·2760 g Palladium in den kolloidalen Zustand übergeführt, d. h. wie oben angegeben gelöst und mit Kohlenoxyd reduziert, hierauf mittels Kochsalz gefällt, der Niederschlag im Filterröhrchen gesammelt und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Pulver wog 0·2800 g. Wurde das kolloidale Metall durch Salzsäure gefällt, so wog der Niederschlag bei 0·1930 g angewandten Palladiums 0·1890 g. Nach heftigem Glühen nahm das Gewicht nur unmerklich ab. Daraus kann man schließen, daß der Niederschlag reines Palladium ist.

Pilze, wie sie in der Zsigmondy'schen Goldlösung beobachtet wurden,¹ konnten nicht bemerkt werden. Beim Durchgang des elektrischen Stromes durch die in einem U-Rohr befindliche undialysierte Lösung, hellte sich nach mehrstündiger Dauer des Versuches der Kathodenschenkel auf, während im zweiten Schenkel die Flüssigkeit schwarz erschien; sie ragte noch ein Stück in den Kathodenraum, dort gegen den farblosen Teil scharf abgrenzend. Während der farblose Teil kaum noch die Leitfähigkeit sehr reinen Wassers besaß, war die der dunklen Lösung auf ein mehrfaches der ursprünglichen gestiegen. Nach sieben- bis achtstündiger Dauer des Stromdurchganges löste sich das Palladium an der Anode wieder auf, bis schließlich eine Palladiumchlorürlösung resultierte, deren Metallionen regelrecht zur Kathode wanderten und dort niedergeschlagen wurden.

Ein ähnliches Verhalten wurde von Blacke² bei seiner durch Einwirkung von Acetylenwasser auf eine ätherische Goldchloridlösung hergestellten kolloidalen Goldlösung beobachtet.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die durch Kohlenoxyd hervorgerufene Dunkelfärbung einer Palladiumchlorürlösung in den meisten Punkten an kolloidale Lösungen erinnert und man kann daraus schließen, daß es sich auch in diesem Falle um Bildung kolloidalen Palladiums handelt.

¹ Annalen der Chemie, 301, 39.

² Ref. d. Chem. Zentralblatt, 1904, I, 254.
