

Mitteilungen.

173. A. Gutbier, H. Gebhardt und Berta Ottenstein: Über das Verhalten von Wasserstoff gegen Palladium.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 14. April 1913.)

Obwohl über das sogenannte Wasserstoff-Palladium eine recht umfangreiche Literatur vorliegt, ist unseres Wissens die Frage nach dem Verhalten von Wasserstoff gegen Palladium bei tieferen Temperaturen noch nicht gelöst. Während nämlich A. de Hemp-
tinne¹⁾, als er Palladium, das allerdings vorher mit Kohlenoxyd in Berührung gewesen war, mit Wasserstoff behandelte, beim Ansteigen der Temperatur von -75° bei $+20^{\circ}$ eine sehr plötzliche Zunahme der Absorption beobachtete, und während H. Baerwald²⁾ fand, daß Palladium bei der Temperatur der flüssigen Luft nur wenig mehr Wasserstoff okkludiert als bei Zimmertemperatur, konstatierten C. Paal und Conrad Amberger³⁾ in zwei Versuchen, bei denen Palladiumschwarz bei -10° der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt wurde, eine „sehr erhebliche Zunahme an okkludiertem Wasserstoff“.

Es erscheint daher nicht zwecklos, wenn wir gerade jetzt, wo die Reduktionskatalysen im Vordergrund des Interesses stehen, über eine Untersuchung berichten, die, wie gleich im voraus gesagt sei, zu einer Bestätigung der von Paal und Amberger mitgeteilten Versuchsergebnisse geführt hat.

Um den unangenehmen Erscheinungen, denen man beim Arbeiten mit dem so sehr leicht oxydablen Palladiumschwarz, wie es unsere Vorgänger benutzt haben, begegnet, aus dem Wege zu gehen, wurden

¹⁾ C. 1898, II, 885.

²⁾ C. 1907, II, 202.

³⁾ B. 38, 1394 [1905].

die Versuche mit einem etwas widerstandsfähigeren Material, nämlich mit schwammförmigem Palladium angestellt, das wir nach einem besonderen Verfahren unter Ausschluß von Luft und von Wasserstoff bereiteten. L. Mond, W. Ramsay und J. Shields ¹⁾ fanden schon, daß sich diese beiden Modifikationen des Palladiums unter den gewählten, leider aber nicht mitgeteilten Bedingungen Wasserstoff gegenüber fast vollkommen gleichwertig verhalten, indem Palladiumschwarz 873 Mol. Wasserstoff und aus dem Schwarz entstehender Palladiumschwamm 852 Vol. okkludiert enthielt.

Zur Bereitung des Palladiumschwammes diente Ammonium-tetrachloro-palladato, $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$, und zwar ein Präparat, das für eine Atomgewichtsbestimmung hergestellt, dann aber nicht benutzt worden war, weil man sich inzwischen zu einer anderen Analysensubstanz entschlossen hatte. Das Ammoniumsalz wurde in dem Apparate, den wir für die Atomgewichtsbestimmungen ²⁾ verwendet haben, und auf dessen Beschreibung verwiesen wird, im sauerstofffreien Kohlendioxidstrome bei möglichst niedriger Temperatur zersetzt, so daß der entstehende Palladiumschwamm eine aufgeblähte, poröse, hellgraue Masse bildete, aber kein Ammoniumchlorid mehr enthielt. Die Substanz wurde im evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Zu den Versuchen selbst wurde ebenfalls die Apparatur benutzt, die sich bei den Atomgewichtsbestimmungen der Platinmetalle so sehr bewährt hat, und eine abwechselnde Behandlung einer Substanz mit verschiedenen Gasen unter vollständigem Ausschluß von Luft gestattet. Nur war bei der vorliegenden Untersuchung an Stelle der Reduktionsröhre ein zur Aufnahme des Palladiums dienendes Glasgefäß und an dieses ein geeichter, dem H. Schiffschen Azotometer nachgebildeter Apparat zum Auffangen und Messen des Gases angeschliffen.

Das Glasgefäß, in dem der Palladiumschwamm mit Wasserstoff behandelt wurde, bestand aus einer unten geschlossenen Glasröhre mit eingeschliffenem Glasstöpsel und Gaszu- und -ableitungsrohr, die je einen Glashahn trugen. Das erstere Rohr reichte bis fast ganz auf den Boden des Gefäßes, während das zweite an dem unteren Rande des Glasstöpsels mit abgeschnitten war. Diese Form des Gefäßes — ein zunächst benutztes U-Rohr erwies sich als wenig praktisch — gestattete, das in ihm befindliche Palladium durch Kältemischungen, Wasser, Paraffin usw. sowie durch direktes Erhitzen auf jede gewünschte Temperatur zu bringen, ohne daß ständig mit der Gefahr des Zerspringens gerechnet zu werden brauchte.

¹⁾ Z. a. Ch. **16**, 325 [1898]; Ph. Ch. **26**, 109 [1898].

²⁾ J. pr. [2] **79**, 235, 457 [1909].

Im Prinzip wurden die Versuche in der Art und Weise angestellt, wie sie auch von Paal und Amberger bevorzugt worden ist.

Eine bestimmte Menge des Palladiumschwammes wurde in das bei höherer Temperatur sorgfältig getrocknete und in der Luftleere erkaltete Glasgefäß übergeführt. Man verdrängte dann die Luft aus der Apparatur durch Kohlendioxyd und leitete hierauf eine Stunde lang Wasserstoff bei einer ganz bestimmten Temperatur über das Palladium. Nach dieser Zeit wurde der Wasserstoff bei der gleichen, konstant gehaltenen Temperatur wieder durch Kohlendioxyd ersetzt und nun der Wasserstoff aus dem Wasserstoffpalladium durch Temperatursteigerung ausgetrieben. Das Gas wurde, um es von dem Kohlendioxyd zu befreien, in dem angeschliffenen Meßapparate über 50-proz. Kalilauge aufgefangen.

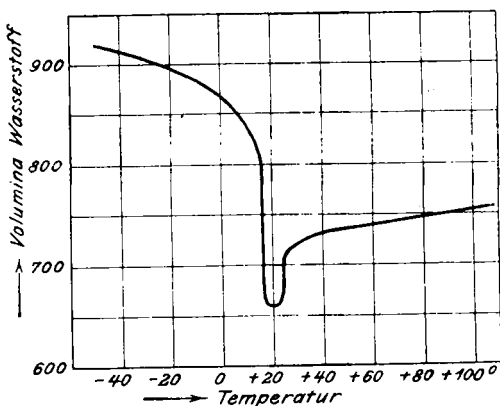
Es ergab sich im allgemeinen, daß der vom Palladiumschwamm okkludierte Wasserstoff, wenn auch nur in geringem Maße und sehr langsam, schon bei geringer Temperaturerhöhung abgegeben wird. Wenn die Absorption bei Temperaturen unter 0° bewerkstelligt worden war, so trat schwache Wasserstoffentwicklung bereits beim Erwärmen auf 0° regelmäßig auf; sie war zwischen $+16^{\circ}$ und 20° und namentlich zwischen $+40^{\circ}$ und 50° aber gewöhnlich ziemlich lebhaft, so daß das ganze bei diesen Temperaturen austreibbare Gas schon innerhalb kurzer Zeit entwickelt war. Bei höheren Temperaturen verlief die Zersetzung des noch vorhandenen Wasserstoffpalladiums wieder ruhiger, bezw. sehr langsam, und es bedurfte immer direkten Erhitzens mit einem Brenner, um die letzten Reste des Gases austreiben zu können.

Die Ergebnisse der Hauptversuche sind in der folgenden Tabelle und in Fig. 1 zusammengestellt.

Angewandt g Pd	Absorptions- temperatur $^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$	Vol. des beim Er- hitzen abge- gebenen H	Vol. des H bei 0° , 760 mm	Volumina H auf 1 Vo- lumen Pd ¹⁾
0.2580	— 50	732	20	23.8	20.75	917 : 1
0.2050	— 21	731	20	18.3	15.95	887 : 1
0.4082	0	747	18	35.0	31.5	880 : 1
0.3088	+ 20	747	18	19.9	17.9	661 : 1
0.3674	+ 40	747	18	26.3	23.7	735 : 1
0.2381	+ 60	750	16	17.0	15.5	742 : 1
0.5300	+ 80	750	16	38.2	34.85	750 : 1
0.5793	+ 105	737	18	43.1	38.3	754 : 1

¹⁾ Die Dichte des Palladiums nach Landolt-Börnstein zu 11.4 angenommen.

Zu den drei ersten Versuchen ist zu bemerken, daß die betreffenden Temperaturen durch Kältemischungen aus Schmelze und krystallisiertem Calciumchlorid bzw. Natriumchlorid bzw. durch schmelzendes Eis konstant erhalten wurden. Nachdem der überschüssige Wasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt war, brachte man die das Wasserstoffpalladium enthaltende Glasröhre



zunächst langsam auf 0° bzw. +5°, hielt sie dann je 1/2 Stunde lang auf 20°, 40°, 100° und 220° und erhitze sie schließlich noch mit dem Mikrobrenner.

Bei den übrigen Versuchen wurde der Wasserstoff bei den angegebenen Temperaturen, die mit Hilfe von Wasser bzw. Paraffin konstant erhalten wurden, über den Palladiumschwamm geleitet, worauf man im Wasserstoffstrom bis auf +16° bzw. +18° abkühlen ließ. Bei diesen Temperaturen ersetzte man den Wasserstoff im Apparate durch Kohlendioxyd und verfuhr dann weiter wie vorstehend angegeben.

Die Versuche ergeben also — im Gegensatz zu den Befunden von de Hemptinne und Baerwald, aber in Übereinstimmung mit den Resultaten von Paal und Amberger —, daß unter den von uns gewählten Bedingungen sich mit Erniedrigung der Temperatur eine sehr erhebliche Zunahme an okkludiertem Wasserstoff einstellte.

Die Beobachtung de Hemptinnes, daß nach vorheriger Abkühlung bei +20° eine erhebliche Zunahme der Wasserstoffabsorption eintritt¹⁾, konnte nicht bestätigt werden. Im Gegenteil fand bei unseren Versuchen bei +20° das Minimum der Okklusion statt.

Die von uns dargestellten Präparate von Wasserstoffpalladium erwiesen sich, wie die von Paal und Amberger bereiteten, als pyrophorisch. Eine größere Menge von mit Wasserstoff beladenem Palladiumschwamm lieferte bei Ausschütten aus einer Röhre an der Luft eine glänzende Feuererscheinung.

¹⁾ Zu berücksichtigen ist allerdings, wie oben schon erwähnt, daß das Material de Hemptinnes vorher mit Kohlenoxyd in Berührung gewesen war.

Die Untersuchung, bei deren Ausführung Mittel aus der Jubiläumstiftung der Deutschen Industrie zur Verfügung standen, wird auch auf die anderen Platinmetalle, besonders auf das Platin selbst ausgedehnt werden.

**174. K. A. Hofmann und Udo Ehrhardt:
Innerkomplexe Metallsalze der Oxalsäure-Derivate und des
Triform-oxims.**

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laborator. der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. April 1913.)

Nach dem Vorgange von H. Ley¹⁾ bezeichnet man als innerkomplexe Salze solche, in denen die Metalle gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen an eine Molekül-Komponente gekettet sind. Z. B. ist im Cuprisalz der Aminoessigsäure das Kupfer mit seinen Hauptvalenzen an den Carboxyl-Sauerstoff gebunden, während seine Nebenvalenzen sich gegen die Aminogruppen betätigen. Durch diese vereinte Wirkung der Affinitätskräfte wird ein so hoher Grad von Sättigung innerhalb des Moleküls erreicht, daß derartige Salze weder hydrolytisch noch elektrolytisch dissoziieren und demgemäß die üblichen analytischen Reaktionen auf das betreffende Metall versagen. Da vielfach auch die Löslichkeit solcher Salze abnorm gering ist, eignen sie sich zu scharfen analytischen Trennungen. Es sei hier an die Fällung von Kobalt mittels α -Nitroso- β -naphthol nach v. Knorre, an die Fällung von Nickel mittels Dicyandiamidin nach Großmann und mittels Dimethylglyoxim nach Tschugajew erinnert.

Noch allgemeiner erhellt die Bedeutung der innerkomplexen Salze aus dem von A. Werner²⁾ geführten Nachweis, daß die Eigenschaft chemischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, von ihrer Eigenart, innere Metallkomplexsalze zu bilden, abhängt. Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen (Neben-

¹⁾ Z. El. Ch. 10: 954 [1904]; s. auch G. Bruni, R. A. L. (5) 13, 11 26 [1904].

²⁾ B. 41, 1070 [1908].