

noch weniger beständig sein und nur vorübergehend auftreten. Aber gerade über solche rasch entstehende und vergehende Verbindungen der 1-wertigen Stufe könnten Vorgänge katalytischer Art ihren Weg nehmen. Man kann sich hiernach z. B. vorstellen, wie es zugeht, daß manche Hydrierungen mit Platin zufolge der merkwürdigen Beobachtung von Willstätter zeitweiliger Sauerstoff-Zufuhr bedürfen<sup>8)</sup>. Wenigstens dürfte solchen Vorstellungen ein heuristischer Wert zukommen. Dies zeigte sich sogleich als die beim Platin gemachten Erfahrungen auf das ihm an katalytischer Wirkung so nahe stehende Palladium angewendet wurden. Man gelangte zu ganz ähnlichen Ergebnissen beim Palladium wie beim Platin, was in der nachfolgenden Mitteilung gezeigt werden soll.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zur Beschaffung von Material zu diesen Versuchen bewilligt hat, möchte ich hiermit meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

Die Versuche werden fortgesetzt.

---

#### 427. W. Manchot und H. Schmid: Über einwertiges Palladium.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1930.)

Trägt man in eine verdünnte Lösung von Kalium-palladium(II)-cyanür,  $K_2PdCy_4$ , Natrium-amalgam ein, so wird letzteres lebhaft zersetzt, und man kann in der Flüssigkeit alsbald Cyanid mit der Berlinerblau-Reaktion nachweisen, was bei dem komplexen Cyanür selbst nicht gelingt. Die eventuell von Quecksilber-Partikelchen filtrierte Flüssigkeit (vergl. die voranstehende Mitteil.) besitzt starkes Reduktionsvermögen. Sie reduziert ammoniakalische Silber-Lösung sofort. Sublimat-Lösung gibt sogleich eine schwarze Fällung. Ebenso fällt beim Eingießen in angesäuertes Sublimat sofort Quecksilber. Cadmium-Lösung wird schwarz gefällt, ebenso Nylanders Wismut-Reagens und alkalische Bleilösung. Alkalische Anthrachinon-sulfonsäure wird schon in der Kälte sofort rot. Auch Anthrachinon selbst geht sehr rasch mit roter Farbe in Lösung, zumal wenn das Anthrachinon nach Befeuchten mit Alkohol in Natronlauge suspendiert wird. Lackmus-Lösung wird sofort gebleicht. Die entfärbte Lackmus-Lösung bläut sich beim Stehen an der Luft von oben her und wird beim Umschütteln wieder blau, beim ruhigen Stehen sehr rasch wieder farblos. Der Versuch läßt sich oft wiederholen, bis Erschöpfung des Reduktionsvermögens eingetreten ist. Beim Eingießen in angesäuerte Jod-Lösung wird Jod verbraucht.

Die Reduktions-Wirkungen sind unter gleichen Bedingungen schneller und energischer als mit dem 1-wertigen Platin, wie namentlich im Verhalten gegen Anthrachinon-sulfonsäure, Lackmus-Lösung und insbesondere alkalische Blei-Lösung hervortritt, welche letztere von der Platin(I)-Lösung nicht reduziert wird. Beim Schütteln mit Luft oder Sauerstoff oxydert sich die Lösung rasch. Nach dem Ansäuern bekommt man dann mit Titan-Reagens starke Gelbfärbung. Es entsteht also Wasserstoffperoxyd wie

---

<sup>8)</sup> B. 54, 193 [1921].

beim Platin, und wie es auch sonst bei der Autoxydation wasserstoff-entwickelnder niedriger Wertigkeitsstufen, z. B. des 2-wertigen Kobalts und des 3-wertigen Titans, sich bildet<sup>1)</sup>). Auch Stickoxyd wird reichlich aufgenommen, wobei sich die Flüssigkeit etwas schwärzt.

Die Flüssigkeit ist klar und farblos und behält beim Filtrieren durch Membranfilter „mittel“ und Ultrafilter „fein“ ihr starkes Reduktionsvermögen bei, während auf dem Filter nichts zurückbleibt, wenn sie nicht schon gealtert ist. Durch Zusatz von konz. Kochsalz-Lösung wird Palladium nicht ausgeflockt, und die Reduktion des 2-wertigen Palladiums gelingt auch dann, wenn man von vornherein viel Kochsalz zusetzt.

Die klare Lösung entwickelt beim Stehen bei Zimmer-Temperatur allmählich sehr deutlich Wasserstoff. Rascher geschieht dies beim Erwärmen und noch mehr beim Kochen. Man bekommt lebhafte Wasserstoff-Entwicklung, indem gleichzeitig sich schwarzes Metall abscheidet. Letzteres ist beim Platin nicht der Fall. Es tritt also einerseits Oxydation auf Kosten des Wassers unter Wasserstoff-Entwicklung ein, andererseits Disproportionierung, indem ein Teil der reduzierten Substanz in Metall übergeht und ein Teil in die 2-wertige Stufe. Wegen dieser bei Zimmer-Temperatur allmählich einsetzenden Selbstersetzung empfiehlt es sich, bei dem Eintragen des Natrium-amalgams mit Eis oder Kältemischung zu kühlen, wenn man die Lösung farblos erhalten will. Ähnlich, wie im Falle des Platins, ist es auch hier vorteilhaft, anfängliche, vom Amalgam herstammende Trübungen durch Anätzen des Amalgams mit etwas  $K_2PdCy_4$ -Lösung und Weggießen des ersten Anteils zu beseitigen.

Diese farblose Lösung wird beim Stehen auch in Eis je nach der Konzentration mehr oder weniger rasch gelblich und schließlich deutlich gelb. Bei längerem Stehen bei Zimmer-Temperatur treten allmählich Spuren schwarzer Partikelchen auf, von denen abfiltriert die Flüssigkeit meist wieder farblos ist und dann noch stark reduziert, aber beim Kochen starke Metall-Abscheidung und Wasserstoff-Entwicklung gibt, indem die im Vorstehenden erörterten Vorgänge eintreten.

Die Erscheinungen sind also zusammengefaßt so: zunächst farblose Lösung ohne Metall, dann allmählich gelbliche Farbe bei gleichzeitig merklich werdender Wasserstoff-Entwicklung, fortschreitende Gelbfärbung, schließlich Ausflockung von schwarzen Metall-Partikeln, die sehr langsam weitergeht, aber beim Kochen unter stürmischer Gasentwicklung zu reichlicher Abscheidung von schwarzem Metall führt.

Versucht man, die vorstehenden Beobachtungen zunächst durch die Annahme zu erklären, es sei in der farblosen Flüssigkeit bereits metallisches Palladium vorhanden, welches durch Beladung mit Wasserstoff die Reduktions-Wirkungen verursache, so gerät man in unlösbare Widersprüche. Ein solches Metall-Sol müßte von ungewöhnlich hoher Konzentration sein; es müßte, was noch unwahrscheinlicher ist, farblos oder schwach gelblich sein, obgleich Palladium-Sol schon bei viel kleinerer Palladium-Konzentration ganz intensiv dunkelbraune bis schwarze Farbe hat. Es müßte trotz seiner hohen Konzentration der Ausflockung durch Kochsalz widerstehen (vergl. oben). Ferner müßte seine Reduktions-Wirkung wenn sie erschöpft ist, durch Einleiten von Wasserstoff regeneriert werden. Dies ist aber nicht der

<sup>1)</sup> Manchot, B. 33, 1742 [1900], 39, 320, 488 [1906].

Fall, wie folgender Versuch zeigt: Die reduzierte alkalische Palladium-Lösung wird mit alkalischer Anthrachinon-sulfonsäure-Lösung versetzt, wodurch sie schon in der Kälte sofort intensiv gerötet wird, und mit Luft geschüttelt, bis die rote Farbe verschwunden ist und auch beim Stehen nicht wiederkehrt. Hierauf leitete man Wasserstoff ein. Es erfolgte aber gar keine Rötung. Jetzt wurde reichlich Palladium-Sol mit Schutzkolloid zugegeben und weiter Wasserstoff eingeleitet. Aber noch immer blieb die Rötung aus. Sie kam erst dann und langsam zum Vorschein, als über 80° erwärmt wurde.

Der Schluß dürfte somit berechtigt sein, daß 1-wertiges Palladium vorliegt, welches durch Spaltung von Wasser oder Blausäure Wasserstoff und durch Disproportionierung Metall neben 2-wertigem Palladium liefert.

Was die Ursache der Gelbfärbung angeht, so könnte sie dreierlei Art sein; einmal, daß sich Palladium(II)-cyanid,  $PdCy_2$ , abscheidet, welches in der Literatur als weiß bis gelblich-weiß beschrieben ist und sich auf Zusatz von Säuren zur Lösung von  $K_2PdCy_4$  abscheidet. Nach unseren Versuchen ist die Farbe dieses Niederschlages kaum gelblich zu nennen. Ferner könnte die Gelbfärbung als Beginn der Disproportionierung auf der Bildung einer Spur von Palladium-Sol beruhen. Endlich könnte sie der 1-wertigen Stufe des Palladiums zukommen. Unsere Beobachtungen weisen am meisten auf letztere als Ursache der Gelbfärbung hin. Versetzt man nämlich die nicht reduzierte, etwa 2-proz. Kalium-palladium(II)-cyanür-Lösung mit verd. oder konz. Salzsäure, so tritt eine weiße Fällung erst langsam beim Erwärmen ein. Die Lösung von Kalium-palladium(I)-cyanür gibt dagegen bei gleicher Konzentration beim Ansäuern mit konz. Salzsäure sofortige Fällung eines stark gelben Niederschlages bei gleichzeitiger starker Gelbfärbung der Flüssigkeit. Aus dem Reaktionsgemisch entwickelt sich zugleich stürmisch Wasserstoff, während der Niederschlag allmählich, rascher beim Erwärmen, dunkel wird.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß der gleiche Reduktionsversuch, mit  $PdCl_2$  ausgeführt, sofort massenhaft schwarzes Palladium liefert, welches aber ausbleibt, wenn man die Lösung des Palladiumchlorürs vorher mit der entsprechenden Menge Cyankalium versetzt hat. Die Mischung verhält sich ebenso wie das fertige Salz  $K_2PdCy_4$ . Die Reduktion läßt sich, jedoch viel langsamer, auch durch kathodischen Wasserstoff bewirken.

Um die Reduktionswirkung quantitativ zu bestimmen, wurde der aus der Lösung entwickelte Wasserstoff gemessen. Beim direkten Kochen der alkalischen Reduktionsflüssigkeit wurden in einem Fall 0.54, in einem anderen 0.72 Äquivalente Wasserstoff erhalten, während gleichzeitig etwas Metall schwarz abgeschieden wurde.

0.1021 g Pd: 5.8 ccm H (red.). — 0.1050 g Pd: 7.9 ccm H (red.).

Die Zersetzung durch Kochen mit 20-proz. überschüssiger Essigsäure, welche schon in der Kälte rasch schwärzt, ergab 0.23 und 0.22 Äquiv. Wasserstoff, wobei nahezu aller Wasserstoff schon in der Kälte entwich, während gleichzeitig schwarzes Palladium reichlich abgeschieden wurde.

0.1048 g Pd: 2.5 ccm H (red.). — 0.1032 g Pd: 2.7 ccm H (red.).

Beim Kochen mit verd. Salzsäure wurden, unter Metall-Abscheidung, 0.42 und 0.53 Äquiv. Wasserstoff beobachtet.

0.0851 g Pd: 3.8 ccm H (red.). — 0.0830 g Pd: 4.6 ccm H (red.).

Zersetzung mit konz. Salzsäure ergab ein ähnliches Resultat, nämlich 0.3 und 0.43 Äquiv. Wasserstoff, wiederum unter Metall-Abscheidung.

0.1048 g Pd: 3.3 ccm H (red.). — 0.1056 g Pd: 4.7 ccm H (red.).

Die Zugabe von Cyankalium bewirkt hier nicht eine so lebhafte Beschleunigung der Wasserstoff-Entwicklung wie beim Platin. Versuche mit 5% und 10% KCN ergaben:

5 % KCy: 0.1040 g Pd: 3.4 ccm H (red.), entspr. 0.31 Äquiv. — 0.0989 g Pd: 3.1 ccm H (red.), entspr. 0.30 Äquiv. — 10 % KCy: 0.1054 g Pd: 3.1 ccm H (red.), entspr. 0.28 Äquiv. — 0.1068 g Pd: 5.4 ccm H (red.), entspr. 0.48 Äquiv.

Bei der Beurteilung der gefundenen Äquivalente Wasserstoff ist natürlich zu beachten, daß sie davon abhängen, wie weit bei jeder einzelnen Probe die Reduktion zur 1-wertigen Stufe vorgeschritten bzw. wie weit diese Reduktion etwa schon wieder rückläufig geworden ist, was von Fall zu Fall ziemlich schwankend sein dürfte. Hierbei spielen auch Konzentration und Versuchsdauer eine Rolle. Die wirklich vorhandene Menge an komplexem Palladium(I)-cyanid ist noch etwas größer anzusetzen als der entwickelte Wasserstoff anzeigt, weil der Teil hinzukommt, welcher dem abgeschiedenen Palladium etwa nach dem Schema:  $2\text{PdCy} = \text{PdCy}_2 + \text{Pd}$  entspricht. Endlich wird ein Teil des zu erwartenden Wasserstoffes auf einem Nebenwege verbraucht; denn wir konnten bei den Versuchen mit Essigsäure, wo die Wasserstoff-Menge besonders niedrig ist, das Auftreten von Methylamin in deutlicher Menge feststellen. In allen Fällen zeigte der entwickelte Wasserstoff keine reduzierenden Eigenschaften, war also frei von Kohlenoxyd. Sein Volumen wurde jedesmal durch Explosions-Analyse kontrolliert. Das Cyanür des 2-wertigen Palladiums gibt keinen Wasserstoff.

Ahnliche Resultate wurden bei der Titration mit Ferricyankalium gewonnen. Die alkalische Reduktionsflüssigkeit wurde zu alkalischem Ferricyankalium gegeben, mit Schwefelsäure angesäuert und das gebildete Ferrocyanikalium mit Permanganat potentiometrisch bestimmt. Der Potentialprung war im Gegensatz zu den Versuchen mit Platin scharf.

0.1054 g Pd: 5.3 ccm  $n/10\text{-KMnO}_4$ , entspr. 0.54 Äquiv. — 0.1054 g Pd: 5.9 ccm  $n/10\text{-KMnO}_4$ , entspr. 0.59 Äquiv.

Das Cyanür des 2-wertigen Palladiums verbraucht kein Ferricyankalium.

Ahnliche Resultate lieferte die Titration mit Jod, wobei die alkalische Reduktionsflüssigkeit in angesäuerte  $n/10\text{-Jod-Lösung}$  eingegossen wurde.

0.1061 g Pd: 3.7 ccm  $n/10\text{-J}$ , entspr. 0.37 Äquiv. — 0.0636 g Pd: 3.5 ccm  $n/10\text{-J}$ , entspr. 0.59 Äquiv. — 0.0636 g Pd: 3.2 ccm  $n/10\text{-J}$ , entspr. 0.54 Äquiv.

Im Unterschied von den Versuchen mit Platin ergaben sich hier in jedem Fall Wasserstoffmengen bzw. Verbrauch von Oxydationsmitteln, welche unter 1 Äquiv. blieben, also glatt dem Übergang des 1-wertigen Palladiums in seine 2-wertige Stufe entsprechen. Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß beim Palladium im Gegensatz zum Platin die Neigung zur Bildung von Verbindungen höherer als 2-wertiger Stufe nur gering ist. Die 3-wertige Stufe scheint überhaupt nicht bekannt zu sein, während bei den nur wenigen Salzen der 4-wertigen Stufe nach den Angaben der Handbücher starke Tendenz besteht, sich in die 2-wertige Stufe zurückzuverwandeln, wie z. B. Kalium-palladium(IV)-chlorid,  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ , schon beim Auflösen in Wasser sich unter Chlor-Abgabe zersetzt.

Auf Grund dieser Beobachtungen dürfte der Schluß gerechtfertigt sein, daß bei der beschriebenen Reduktion des Kalium-palladium(II)-cyanürs die einwertige Stufe des Palladiums auftritt. Eine Bestätigung dieses Schlusses kann man darin erblicken, daß das Nickel ebenfalls im Cyan-Viererkomplex zur 1-wertigen Stufe reduzierbar ist, und es ist nicht ohne Interesse, in diesem Zusammenhang einen Blick auf die Elemente der Eisen-Platin-Gruppe und ihrer nächsten Nachbarn im System zu werfen. Von den 13 im nachstehenden zusammengestellten Elementen:

25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	
76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	

ist gegenwärtig bei 10 die 1-wertige Stufe bekannt, und nur bei dreien, nämlich Rhodium, Osmium und Iridium, scheinen keine Andeutungen der 1-wertigen Form bisher vorzuliegen. Damit werden indirekt auch meine Studien über die Existenz der 1-wertigen Stufe beim Eisen gestützt. Das Eisen erscheint jetzt in immer stärkerem Grade von Elementen umgeben, bei welchen die 1-wertige Stufe auftritt<sup>2)</sup>. Somit wird der früher gezogene Schluß indirekt aufs neue gerechtfertigt, daß die Eisenverbindungen des Typus  $\text{Fe}(\text{NO})_2 \cdot \text{S.R}$  Derivate des 1-wertigen Eisens sind, weil sie nur ein negatives Ion enthalten, indem NO als Neutralteil fungiert, und weil ganz analog gebaute Verbindungen beim Kobalt und Nickel auftreten, wobei noch dazu eine direkte genetische Beziehung zwischen der analogen Schwefelverbindung des Nickels  $\text{Ni}(\text{NO}) \cdot \text{S.R}$  und dem Nickel(I)-cyanür besteht<sup>3)</sup>. Diese Analogie in der horizontalen Richtung gelten zu lassen, erscheint um so mehr gerechtfertigt, als zufolge den Resultaten dieser und der voranstehenden Mitteilung in der senkrechten Reihe Ni, Pd, Pt die Analogie sehr deutlich hervortritt, welche die Einwertigkeit in dieser Reihe zwanglos der Einwertigkeit von Kupfer, Silber und Gold an die Seite stellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zur Beschaffung von Material zu diesen Versuchen bewilligt hat, möchte ich hiermit meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

Die Versuche werden fortgesetzt.

<sup>2)</sup> vergl. Manchot u. Enk, B. 63, 1638 [1930].

<sup>3)</sup> Manchot, B. 59, 2445 [1926], 60, 2175, 2318 [1927], 61, 2393 [1928], 62, 678, 681 [1929]; A. 470, 255, 261 [1929]; B. 63, 1221 [1930].