



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Palladium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Rh(OH)_3 beim Kochen mit Alkali plötzlich schwarz, wahrscheinlich infolge Reduktion zum Metall.

2. Alkalikarbonat fällt beim Kochen gelbes Hydroxyd, unlöslich im Überschuss, löslich in heißer Salzsäure.

3. Schwefelwasserstoff fällt bei längerer Einwirkung in der Kälte, rascher in der Hitze braunes Rhodiumsulfid Rh_2S_3 , löslich in konz. HCl, unlöslich in Ammonsulfid und Alkalipolysulfid. Das Sulfid lässt sich auch herstellen durch Kochen der wässerigen Suspension des Hydroxyds mit Na_2S .

4. Ammoniumhydroxyd erzeugt nach einiger Zeit in konzentrierter, chloridhaltiger Lösung eine gelbe Fällung von Chlorpurpleorhodiumchlorid: $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$.

5. Nitrit. Rhodiumlösungen werden durch Natriumnitrit aufgehellt (Bildung des löslichen $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$). Verwendet man Kaliumnitrit, oder gibt man Kaliumion zu, so fällt das weißlichgelbe $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ aus.

6. Reduktionsmittel:

a) Zinnchlorür gibt einen sehr beständigen rotbraunen Purpur.

b) Titanochlorid fällt in der Hitze sehr fein verteiltes Metall, das sich durch Wasserstoffsperoxyd wieder lösen lässt.

c) Ameisensäure und Zink fällen gut filtrierbares schwarzes Metall.

Reaktionen auf trockenem Wego.

Alle Rhodiumverbindungen werden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, ebenso durch Erhitzen mit Soda vor dem Lötrohr zu Metall reduziert.

Spuren von metallischem Rhodium auf dem Platinblech mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen geben eine Schmelze, die in der Hitze rot, in der Kälte gelb ist. Identifizierung des Rhodiums mit Zinnchlorür oder Kaliumnitrit.

Palladium Pd. At.-Gew. = 106.7.

Ordnungszahl 46; Dichte 11.5; Atomvolumen 9.27; Schmelzpunkt 1557°; Wertigkeit 2, 4; Normalpotential $\text{Pd}/\text{Pd}'' = 0.82$.

Das Palladium findet sich hauptsächlich als Begleiter des Platin in den typischen Platinerzen. Gelegentlich wird es auch in Golderzen und spurenweise in Silbererzen gefunden.

Im gediegenen Zustande zeigt das Metall die Farbe des Silbers. Aus Lösungen gefällt, stellt es ein schwarzes Pulver dar, welches in hohem Maße die Fähigkeit besitzt, gasförmigen Wasserstoff zu lösen.

So nimmt z. B. Palladiumschwamm bei Zimmertemperatur ca. das 850 fache seines Volumens an Wasserstoff auf. Noch wesentlich größer wird die Lösefähigkeit für den Wasserstoff, wenn das Palladium in kolloidaler Form vorliegt. Nach C. Paal vermag eine ca. 50%ige kolloidale Suspension von Palladium nahezu das 3000-fache ihres Volumens an Wasserstoff aufzunehmen. Aber auch gediegenes Palladium vermag große Mengen von Wasserstoff aufzunehmen, wenn man es in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten läßt oder in wässriger Lösung zur kathodischen Entwicklung von Wasserstoff verwendet.

Gesättigt mit Wasserstoff stellt das Palladium ein kräftiges und ausgiebiges Reduktionsmittel dar, mit welchem zahlreiche Reduktionen in wässriger Lösung sehr bequem ausgeführt werden können. So wird z. B. eine Ferrisalzlösung sehr rasch zur Ferrostufe reduziert, wenn man sie mit einer Palladiumdrahtspirale von ca. 2 g erhitzt, die mit Wasserstoff gesättigt ist. Indigo, Methylenblau und andere Klipenfarbstoffe lassen sich zu den entsprechenden Küpen reduzieren usw.

Anderseits vermag das Palladium zahlreiche Oxydationen zu katalysieren, indem es nach Wieland oxydierbaren Wasserstoff durch Lösung aktiviert und dem Luftsauerstoff oder einem besonderen Oxydationsmittel zur Bildung von Wasser darbietet.

Beim schwachen Glühen an der Luft läuft das Metall infolge oberflächlicher Oxydation blau an; bei stärkerem Glühen zerfällt das Oxyd wieder.

Das Palladium bildet zwei Oxyde, schwarze Pulver, die den Charakter von Basenanhydriden besitzen und zwei Salzreihen bilden: die *zweiwertige Palladio*- und die *vierwertige Palladisalze*. Die Palladium(4)verbindungen sind wenig beständig und zeigen die Tendenz, in die zweiwertige Stufe überzugehen: Das Palladioxyd gibt schon beim gelinden Erhitzen die Hälfte seines Sauerstoffs ab. Die Lösung des Palladiumtetrachlorids, welche sich aus dem Dichlorid beim Einleiten von Chlor als braune Lösung bildet, gibt das aufgenommene Chlor schon beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad wieder ab. In der Analyse hat man es daher meistens mit Palladosalzen zu tun.

Verhalten zu Säuren: In der Reihe der Platinmetalle hat das Palladium am wenigsten Tendenz sich zu passivieren und löst sich daher auch am leichtesten in oxydierenden Säuren auf. Es löst sich in der Wärme in verdünnter Salpetersäure zu braunem Palladonitrat $Pd(NO_3)_2$. Schon in der Kälte erfolgt die Auflösung, wenn das Palladium mit größeren Mengen Kupfer, Silber oder unedlen Metallen legiert ist.

Aus Lösungen gefällter Palladiumschwamm wird in der *salzsäuren* Lösung beim Schütteln mit Luft oder rascher bei Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Weniger leicht erfolgt die Auf-

lösung in der schwefelsauren Lösung. Das beste Lösungsmittel ist Königswasser.

Bemerkung. Palladium wird durch anodische Chlorentwicklung in wässriger Lösung stark angegriffen. Legiert man das Palladium mit steigenden Mengen von Platin, so nimmt der Angriff stetig ab, ohne daß eine Resistenzgrenze sichtbar wird.

Werden dagegen die beiden Metalle gemeinsam kathodisch gefällt, so läßt sich durch anodische Polarisation in verdünnter Kochsalzlösung der größte Teil des Palladiums aus dem Niederschlag herauslösen.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verweise eine Lösung von Palladochlorid $PdCl_2$.

1. Alkalihydroxyd unter Kochen tropfenweise zugegeben, fällt schleimiges rotbraunes Palladiumhydroxyd $Pd(OH)_2$, unlöslich im Überschuß. Gibt man in der Kälte auf einmal einen großen Überschuß von Alkali zu, so bleibt die Fällung aus und die Lösung färbt sich hellgelb. (Kolloide Lösung des Hydroxyds ev. Bildung von Palladat.) Das ausgefällte Hydroxyd ist unlöslich in 2n Essigsäure, löslich in 2n Salzsäure. Es löst sich teilweise auf bei Zugabe von festem Natriumcyanid und Natriumnitrit. Das Palladiumhydroxyd ändert seine Löslichkeit rasch infolge von Alterung.

2. Natriumkarbonat fällt ebenfalls braunes Palladohydroxyd.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren und neutralen Lösungen schwarzes Palladosulfid, unlöslich in Ammonium- und Alkalisulfid.

4. Ammoniumhydroxyd erzeugt eine fleischrote Fällung von $Pd(NH_3)_2Cl_2$, die sich in einem Überschuß von Ammoniak farblos auflöst unter Bildung von $Pd(NH_3)_4Cl_2$. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird dem Komplex wieder die Hälfte des Ammoniaks entzogen und es bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag, das Palladosamminchlorid, das dem oben erwähnten fleischroten Körper isomer ist.

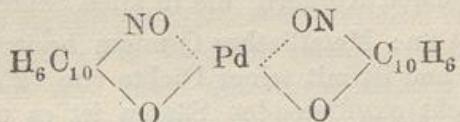
5. Ammonchlorid erzeugt auch in konzentrierter Lösung keine Fällung. Oxydiert man aber zum vierwertigen Palladium durch Chlorwasser oder durch Ansäuern mit Salpetersäure, so scheidet sich nach und nach alles Palladium als gelbbraunes $(NH_4)_2PdCl_6$ ab.

6. Kaliumchlorid fällt nur in konzentrierten Lösungen rotbraunes K_2PdCl_4 (reguläre Oktaeder). Nach der Oxydation z. B. mit Chlorwasser fällt das viel schwerer lösliche K_2PdCl_6 .

7. Kaliumjodid erzeugt in der sauren Lösung einen Niederschlag von schwarzem Palladojodid, PdJ_2 . In neutraler Lösung wird der Niederschlag leicht gelöst von Jodion, Cyanion und Alkalien.

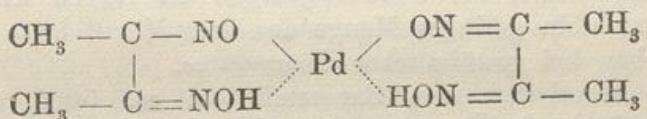
8. Merkuricyanid erzeugt eine gelblichweiße, gelatinöse Fällung von Palladocyanid $\text{Pd}(\text{CN})_2$, schwerlöslich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in einem Überschuß von Alkalicyanid, -nitrit und -hydroxyd. Durch die Verwendung des kaum ionisierten Merkuricyanids als Fällungsmittel wird ein lösend wirkender Überschuß an Cyanion vermieden, während andererseits die Chlorionen (welche in großem Überschuß lösend wirken) vom Merkuriion gebunden werden.

9. α -Nitroso- β -Naphtol (eine gesättigte Lösung in 50%iger Essigsäure) gibt nach W. Schmidt¹⁾ noch in $9 \cdot 10^{-5}$ molarer Lösung eine voluminöse rotbraune Fällung von Palladonitroso-naphtol:



Unterschied von den andern Platinmetallen.

10. Dimethylglyoxim in 10%iger alkoholischer Lösung fällt kanariengelbes Palladodimethylglyoxim:



leicht löslich in Ammoniak.

11. Reduktionsmittel. Palladoion wird, entsprechend seinem edlen Reduktionspotential, von zahlreichen Reduktionsmitteln sehr leicht zu Metall reduziert, so z. B. durch unedle Metalle wie Zink, Cadmium, Eisen, aber auch schon durch Ferroion-, Cuproionsalze, schweflige Säure, Ameisensäure und Alkohol.

Sehr typisch ist die Reduktion zum Metall durch Kohlenoxyd.²⁾

Mit Zinnchlorit erhält man in salzsaurer Lösung einen braunen Palladiumpurpur.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 80, 335 (1913).

²⁾ Zum Nachweis von CO mit dieser Reaktion saugt man die zu untersuchende Luft zuerst durch eine mit Kalilauge beschickte Waschflasche, um H_2S und CO_2 , welche die Reaktion beeinträchtigen, zu entfernen, dann vermittels eines fein ausgezogenen Glaskröpfchens durch 10 ccm einer Lösung, welche 1 mg PdCl_2 enthält und mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt ist. Bei Anwesenheit von CO scheidet sich schwarzes Palladium aus und die Lösung wird nach und nach entfärbt (vgl. Potaïn und Drouin, Compt. rend. 126, S. 938). Bei Gegenwart von viel HCl werden die Palladiumsalze durch CO nicht reduziert, dagegen quantitativ, wenn man die Lösung mit Natriumacetat versetzt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Palladiumverbindungen hinterlassen beim Glühen Metall. Beim Erhitzen des Metalls in der Kochsalzperle am Magnesiastäbchen¹⁾ läßt es sich leicht in Na_2PdCl_4 überführen. Löst man die Perle in Wasser auf und leitet Chlor in die Lösung, so findet starke Farbvertiefung statt, infolge der Bildung von $(\text{Pd}^{IV}\text{Cl}_6)^-$. Bei Anwesenheit von Kaliumion fällt dann das schwerlösliche K_2PdCl_6 aus.

Osmium Os. At.-Gw. = 190.9.

Ordnungszahl 76; Dichte 22.84; Atomvolumen 8.5; Schmelzpunkt 2500°; Wertigkeit 8, 9, 4 (3).

Vorkommen: Als Begleiter des Platins in den Platinerzen, meist legiert mit Iridium als Osmiridium in Form von sehr harten metallisch glänzenden Körnern, die in allen Säuren unlöslich sind.

Eigenschaften: Metallisches Osmium besitzt eine blauweiße, zinkähnliche Farbe und ist mit seiner Dichte von 22.48 der schwerste aller Körper. In nicht oxydierenden Säuren ist es unlöslich.

Oxyde. Das wichtigste Oxyd des Osmiums ist das flüchtige Osmiumtetroxyd, OsO_4 Smp. 40°; Sdp. 129°, das einen charakteristisch stechenden intensiven Geruch hat, und stark reizend auf die Schleimhäute, besonders diejenigen der Augen wirkt.

Es entsteht in geringer Menge aus dem Metall beim Stehen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Durch Überleiten von Sauerstoff bei ca. 500°, oder nach L. Wöhler²⁾ durch Überleiten von NO_2 bei 300° läßt sich das Metall rasch in das Tetroxyd überführen. Auch beim Behandeln des Metalls mit Salpetersäure oder Königswasser wird es ziemlich rasch zum Tetroxyd oxydiert. Aus den wässrigen Lösungen läßt sich durch starke Oxydationsmittel, wie z. B. KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 das Tetroxyd gewinnen. Da das Tetroxyd sehr charakteristische Reaktionen zeigt, geschieht der Nachweis des Osmiums meistens über das Tetroxyd.

Reaktionen des Tetroxyds. Osmiumtetroxyd wird durch Salzsäure, deren Dichte größer als 1.16 ist, zu hellgelben OsCl_4 reduziert. Leitet man Osmiumtetroxyd in Natronlauge ein, so

¹⁾ Man verfährt dabei am besten folgendermaßen: Durch Eintauchen eines Magnesiastäbchens in geschmolzenes Kochsalz wird an dessen Ende eine Kochsalzperle erzeugt. An die befeuchtete Perle bringt man etwas von dem zu untersuchenden Metall und erhitzt die Perle nochmals bis zum Schmelzen, so daß das Metall fest an der Perle haftet. Nun bringt man das Magnesiastäbchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, durch welches man Chlor leitet, und erhitzt die Stelle, an welcher sich die Perle befindet, auf schwache Rotglut. Nach dem Erkalten löst man die Perle in Wasser. Vgl. hiezu: M. Zürcher, Diss. E. T. H., Zürich (1929) S. 37.

²⁾ Z. f. anorg. Ch. 149, 297 (1925).