

## 262. W. Strecker und M. Schurigin: Über die Einwirkung von Halogenphosphor auf die Platinmetalle.

(Eingegangen am 10. Mai 1909.)

Versuche mit Phosphorpentachlorid und Platin wurden zuerst von Baudrimont<sup>1)</sup> und später von Schützenberger und Fontaine<sup>2)</sup> angestellt. Die beiden letzteren erhielten dabei zwei Verbindungen, die sie als  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$  und als  $\text{PtCl}_2 \cdot 2 \text{PCl}_3$  formulierten. Bei der Behandlung mit Wasser entstanden daraus zwei Säuren  $\text{PtCl}_2 \text{P}(\text{OH})_3$  und  $\text{PtCl}_2 \text{P}_2(\text{OH})_6$ . Alkohol reagierte damit unter Bildung von Estern von den Formeln  $\text{PtCl}_2 \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{PtCl}_2 \text{P}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ .

Rosenheim und Löwenstamm<sup>3)</sup> faßten die Phosphortrichlorid-Platinchlorür-Verbindungen als Analoga zu Platinammoniakverbindungen auf und suchten sie im Sinne der Wernerschen Koordinationstheorie zu formulieren. Für das Produkt aus zwei Molekülen Phosphortrichlorid und einem Molekül Platinchlorür gelangten sie so zu der Formel  $\left[ \text{Pt} \begin{array}{c} (\text{PCl}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right]$ , die dem Platosamminchlorid beziehungsweise dem isomeren Platosemidiamminchlorid entspricht. Die Verbindung aus einem Molekül Phosphortrichlorid und einem Molekül Platinchlorür besitzt die doppelte Molekulargröße, wie durch Molekulargewichtsbestimmungen an dem Äthylester bewiesen werden konnte, und wird demnach in folgender Weise geschrieben:  $\begin{array}{c} \text{Cl} \cdot \text{Pt} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Pt} \cdot \text{PCl}_3^4) \\ \text{Cl}_3 \text{P} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl} \end{array}$ . In

Gemeinschaft mit Levy<sup>5)</sup> gelang es ebenfalls Rosenheim, zwei Isomere von der Zusammensetzung  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{PtP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right]$  darzustellen; das

eine davon, eine gelbe, nur bei niedriger Temperatur beständige Verbindung, wird als *cis*-Triäthylphosphit-anilin-platochlorid bezeichnet und entspricht dem Platosemidiamminchlorid, während das zweite, eine weiße, stabile Verbindung, das Analogon des Platosamminchlorids ist und den Namen *trans*-Triäthylphosphit-anilin-platochlorid erhalten hat.

Durch Behandlung von Iridiumdioxid mit Phosphorpentachlorid erhielt Geisenheimer<sup>6)</sup> eine Verbindung  $\text{IrP}_3\text{Cl}_{15}$ , die beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid in der Bombe oder beim Kochen mit

<sup>1)</sup> Compt. rend. **53**, 637.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] **17**, 482 [1872].

<sup>3)</sup> Ztschr. für anorg. Chem. **37**, 394.

<sup>4)</sup> Werner, Neuere Ansch. a. d. Geb. der anorg. Chem.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 34.

<sup>6)</sup> Ann. chim. phys. [6] **23**, 231 [1891].

Schwefelkohlenstoff einen Körper von der Formel  $\text{IrP}_3\text{Cl}_{12}$  lieferte, während sie beim Erhitzen mit Chloroform auf  $160^\circ$  Phosphortrichlorid abgab und in  $\text{IrP}_2\text{Cl}_6$  überging. Mit Ausnahme der letzten reagieren alle diese Verbindungen mit Wasser und Alkoholen unter Bildung von Säuren und Estern. Aus Iridium und Bromphosphor konnte er die Verbindungen  $\text{IrP}_3\text{Br}_{12}$  und  $\text{IrP}_2\text{Br}_6$  gewinnen, von denen die erste mit Wasser unter Bildung einer komplexen Säure reagiert.

Auf metallisches Iridium soll nach Geisenheimer Phosphorpentachlorid kaum einwirken. Wir konnten durch Erhitzen des Metalls in Schwammform mit Phosphorpentachlorid während 5—6 Stunden auf eine Temperatur von  $300\text{—}350^\circ$  in allen Fällen einen starken Angriff erzielen, und zwar wahrscheinlich in der Weise, daß zwei Körper neben einander entstanden. Das Iridium wird zunächst chloriert und vereinigt sich gleichzeitig mit dem Phosphorpentachlorid zu einer wenig beständigen Verbindung, deren Isolierung nicht gelang, da sie mit dem Phosphorpentachlorid in der Löslichkeit zu sehr übereinstimmt und an der Luft sich durch Anziehen von Feuchtigkeit zersetzt, so daß alle Versuche zu ihrer Isolierung nur schmierige Produkte lieferten. Daneben entsteht ein wesentlich beständigerer Körper, der sich bequem bearbeiten läßt, sehr wahrscheinlich durch die Einwirkung des bei der Reaktion sich bildenden Phosphortrichlorids. Setzt man nämlich dem Inhalt der Bombe nach dem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid sofort Phosphortrichlorid zu und erhitzt abermals bis etwa  $250^\circ$ , so ist nachher nur noch der beständige Körper vorhanden, der durch Auskochen mit Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff von Chlorphosphor befreit und durch Krystallisation aus Chloroform von dem nicht angegriffenen Iridium getrennt und gereinigt werden kann. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung besitzt die Verbindung die Formel  $\text{IrP}_3\text{Cl}_{12}$  oder  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{PCl}_3$ . Sie läßt sich nicht durch direkte Vereinigung von Iridiumtrichlorid mit Phosphortrichlorid durch Erhitzen im geschlossenen Rohr darstellen, was für die Annahme des oben angedeuteten Reaktionsverlaufs spricht. Mit kaltem Alkohol reagiert die Verbindung im Gegensatz zu den bisher bekannten Verbindungen ähnlicher Art nicht. Beim Kochen mit Alkohol löst sie sich, jedoch nicht unverändert, da beim Eindunsten der Lösung ein sirupöser Rückstand blieb, der noch nicht weiter untersucht wurde. Kalte konzentrierte Schwefelsäure gibt keine Salzsäureentwicklung. Gegen kaltes Wasser ist die Verbindung ebenfalls unempfindlich; beim Kochen mit Wasser löst sie sich sehr langsam auf, und aus der Lösung fällt Silbernitrat nicht das Salz einer komplexen Säure, sondern Chlorsilber in einer dem gesamten Halogen entsprechenden Menge. Versuche, durch Behandlung mit Chlor zu der von Geisen-

heimer beschriebenen Verbindung  $\text{IrP}_2\text{Cl}_5$  zu kommen, blieben resultatlos. Ebenso wenig wurde durch Brom eine Veränderung erzielt. Anlagerung organischer Basen fand ebenfalls nicht statt. Der Körper gleicht in seinem Verhalten der von Palmaer<sup>1)</sup> dargestellten Iridiumammoniakverbindung  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$  und ebenso dem Trinitrotriäminiridium, das kürzlich von Werner und de Vries<sup>2)</sup> beschrieben worden ist. Da für diese Verbindung die Formel  $\text{Ir} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{matrix}$  aufgestellt wird, dürfte für unser Triphosphortrichlorid-iridochlorid die Formel  $\text{Ir} \begin{matrix} (\text{P}\text{Cl}_2)_3 \\ \text{Cl}_3 \end{matrix}$  in Betracht kommen.

Beim Erhitzen von Iridiumschwamm mit Phosphorpentabromid und nachher mit Phosphortribromid entstand in analoger Reaktion ein Triphosphortribromid-iridobromid. Geisenheimer<sup>3)</sup> hat aus Iridiumdioxid und Phosphorpentabromid eine Verbindung  $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{PBr}_3$  erhalten, die er als rotbraune, an der Luft rauchende, zersetzliche Krystalle beschreibt. Durch Erhitzen mit Phosphortribromid auf  $300^\circ$  soll durch die reduzierende Wirkung dieses Agens bei dieser hohen Temperatur daraus die Verbindung  $\text{IrBr}_3 \cdot 2\text{PBr}_3$  entstehen, die beständiger ist. Bei unserer Arbeitsmethode bildete sich stets nur ein Körper, der zweifellos die Zusammensetzung  $\text{IrP}_3\text{Br}_{12}$  hat. Da er eine Widerstandsfähigkeit gegen alle Eingriffe zeigt, die die der Chlorverbindung noch übertrifft, ist er wohl als  $\text{Ir} \begin{matrix} (\text{P}\text{Br}_3)_3 \\ \text{Br}_3 \end{matrix}$  zu formulieren. Obwohl bei seiner Darstellung oft beträchtliche Überschüsse von Phosphortribromid angewendet wurden, und trotz starker Erhitzung konnte die Bildung eines zweiten Bromids von der Formel  $\text{IrBr}_3 \cdot 2\text{PBr}_3$  niemals beobachtet werden.

Unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie beim Iridium gelang beim Ruthenium die Darstellung einer Verbindung, der nach der Analyse die Summenformel  $\text{Ru}_2\text{P}_2\text{Cl}_9$  zukommt. Eine Bestätigung dieser Formel ließ sich durch eine Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege erbringen. Sucht man diese Bruttoformel aufzulösen, ausgehend von der Annahme, daß die Verbindung analog der Iridiumverbindung aus einem Chlorid des Rutheniums und aus Phosphortrichlorid bestehe, so liegt zunächst der Gedanke an die Formulierung als Molekularverbindung  $2\text{RuCl}_2 \cdot 5\text{P}\text{Cl}_3$  nahe. Gegen diese Formel spricht der Umstand, daß das Rutheniumdichlorid, das nur von Claus<sup>4)</sup> beschrieben worden war, nach Gutbier<sup>5)</sup> nicht existenz-

1) Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 336; **13**, 216. Diese Berichte **22**, 16 [1889].

2) Ann. d. Chem. **364**, 91.

3) a. a. O. 4) Ann. d. Chem. **59**, 234.

5) Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 166.

fähig ist. Außerdem steht aber das ganze Verhalten der Verbindung im direkten Widerspruch mit einer derartigen Formel, die einen reaktionsfähigen und wenig beständigen Körper erwarten ließe. Das Produkt aber, das wir erhielten, zeigt ein sehr geringes Reaktionsvermögen, was auf eine Verbindung komplexer Natur hinweist. Die Eigenschaften des Chlorphosphors sind in ihm sehr stark verdeckt. Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt es keine Salzsäure. Kochen mit Königswasser verträgt es, ohne eine Veränderung zu erleiden. In kaltem Alkohol ist es wenig löslich, in siedendem Alkohol etwas leichter, jedoch unter weitgehender Veränderung, da beim Eindunsten der Lösung ein grüngelblicher Sirup hinterbleibt. In kaltem Wasser fast unlöslich; dagegen wird es durch lauges Kochen mit Wasser allmählich in Lösung gebracht, und zwar unter völliger Zersetzung, da in dieser Lösung alle Komponenten durch die üblichen analytischen Reaktionen leicht nachweisbar sind.

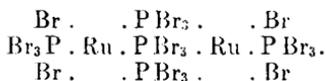
Ein solches Verhalten kommt am besten zum Ausdruck durch eine Koordinationsformel, in der sowohl die Chloratome als auch die Phosphortrichloridgruppen direkt mit den Metallatomen verbunden sind, wie dies auch bei den Iridiumphosphorhalogenverbindungen angenommen wurde. Diese Forderung wird erfüllt durch ein Formelbild, das dem Schema entspricht, das Werner<sup>1)</sup> für mehrkernige Metallammoniak vorgeschlagen hat. In diesen Formeln sind die Metallatome untereinander durch andere Atome oder Atomgruppen verbunden und werden weder durch Ionisation noch durch spontane Hydrolyse getrennt. »Als Bindeglieder zwischen Metallatomen zur Herstellung sogenannter Brückenbindungen können nach den bisherigen Erfahrungen folgende Gruppen wirken:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $(\text{NO}_2)$ ,  $(\text{SO}_4)$ , und zwar können Metallatome nicht nur durch eine, sondern durch zwei oder drei oder noch mehr solcher Gruppen, die entweder gleich oder verschieden sind, verbunden sein.« Nimmt man an, daß auch  $\text{PCl}_3$  sich als Bindeglied zwischen zwei Metallatomen betätigen kann, so läßt sich für die Verbindung  $\text{Ru}_2\text{P}_5\text{Cl}_9$  folgende Formel aufstellen:  $\text{Cl}_3\text{P} \cdot \text{Ru} \cdot \text{PCl}_3 \cdot \text{Ru} \cdot \text{PCl}_3$ , ein Schema, das mit

dem einer mehrkernigen Metallammoniakverbindung mit drei Brückenbindungen verglichen werden kann.

Diesem Körper, den man als Tetrachlor-diruthenium-pentaphosphortrichlorid bezeichnen kann, entspricht genau, sowohl bezüglich der Bildungsweise als auch bezüglich seines Verhaltens, eine Bromphosphor-Verbindung,  $\text{Ru}_2\text{P}_5\text{Br}_{19}$ , die durch noch größere Be-

<sup>1)</sup> Werner, Neuere Anschauungen a. d. Geb. d. an. Ch.

ständigkeit gegen kochendes Wasser ausgezeichnet ist. Die weitgehende Übereinstimmung der Eigenschaften dieses Tetrabrom-diruthenium-pentaphosphortribromids mit denen der oben beschriebenen Chlorverbindung dürfte zur Aufstellung der analogen Formel berechtigen:



Bei den Versuchen mit Palladium und Phosphorpentachlorid decken sich unsere Resultate zum großen Teil mit den Ergebnissen der Arbeiten von Fink<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand. Wir erhielten die von ihm als  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$  formulierte Verbindung, die im Gegensatz zu den Iridium- und Rutheniumverbindungen weniger stabil ist und den Platinphosphorhalogenverbindungen ähnelt. Der Körper entstand sowohl durch Erhitzen von Palladium mit Phosphorpentachlorid in der Bombe als auch durch direkte Vereinigung von Palladiumchlorür mit Phosphortrichlorid ebenfalls durch Erhitzen im geschlossenen Rohr. In Methyl- und Äthylalkohol löst er sich mit lebhafter Reaktion und bildet beim Eindunsten krystallisiert hinterbleibende Ester, die von Fink bereits beschrieben worden sind. Durch Auflösen der Verbindung in Wasser und Eindunsten der Lösung im Vakuum erhielt Fink eine krystallisierte Säure von der Formel  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OH})_3$ . Nach unseren Versuchen erfolgt bei der Auflösung in Wasser eine Zersetzung unter Abscheidung metallischen Palladiums, das kolloidal gelöst bleibt. Verursacht wird diese Reduktion sehr wahrscheinlich durch die entstehende phosphorige Säure, in ähnlicher Weise, wie es Léndet<sup>2)</sup> bei seinem Aurobromid-Phosphortribromid beobachtete. Bei längerem Stehen flockt das Palladium aus der kolloidalen Lösung aus, rascher wird derselbe Effekt erzielt durch kurzes Aufkochen mit einigen Tropfen verdünnter Säure. Im Filtrat ist dann das gesamte Halogen mit Silbernitrat fällbar, wie aus den Analysenresultaten hervorgeht. Der Grund für die erneute Darstellung und Untersuchung dieser Verbindung war die Frage nach ihrer Konstitution. Die von Fink aufgestellte Formel  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$  entspricht genau der alten Formel des von Rosenheim und Loewenstamm neu untersuchten Trichlorphosphorplatinchlorürs und ließ vermuten, daß ebenso wie dieses auch die Palladiumverbindung die doppelte Molekulargröße und analoge Konstitution besitze. Die Annahme wurde bestätigt durch eine Molekulargewichtsbestimmung, die Werte ergab, die auf eine Formel  $(\text{PdCl}_2 \cdot \text{PCl}_3)_2$  hindeuten. Demnach dürfte

<sup>1)</sup> Compt. rend. **115**, 176; **123**, 663. Chem. Zentrabl. **1906**, II, 969.

<sup>2)</sup> Compt. rend. **101**, 164. Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 494.

das Trichlorphosphor-palladochlorid in folgender Weise zu schreiben sein:  $\text{Cl} \cdot \text{Pd} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Pd} \cdot \text{P} \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{Cl}$ . Ein Tribromphosphor-palladobromid wurde ebenfalls dargestellt; es entsprach in jeder Beziehung der Chlorverbindung, so daß man für dasselbe wohl auch die analoge Formel annehmen darf.

Von den beiden letzten Elementen der Platingruppe Rhodium und Osmium konnten Phosphorhalogenverbindungen nicht erhalten werden. Rhodiummetallpulver gab beim Erhitzen mit Chlorphosphor nur das Chlorid  $\text{RhCl}_3$ , während beim Osmium überhaupt keine Einwirkung erfolgte.

### Experimentelles.

#### Triphosphortrichlorid-iridochlorid.

0.5 g Iridiumschwamm werden mit 2 g Phosphorpentachlorid 5 Stunden auf  $300^\circ$  im Bombenofen erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man zu dem Bombeninhalte 5 ccm Phosphortrichlorid und erhitzt abermals bis auf  $250^\circ$  während 5 Stunden. Dann dekantiert man das Phosphortrichlorid von dem festen Bodenkörper, der neben dem neuentstandenen Reaktionsprodukt noch etwas Phosphorpentachlorid und das nicht angegriffene Metall enthält. Die Phosphorchloride lassen sich durch oft wiederholtes Auswaschen mit heißem Tetrachlorkohlenstoff entfernen, eine Operation, die sehr sorgfältig ausgeführt werden muß, wenn nicht die Ausbeute an reiner Verbindung sehr leiden soll. Nach beendetem Auswaschen wird mit Chloroform gekocht und die Lösung vom unveränderten Iridium abfiltriert. Beim Eindunsten kristallisiert aus dieser Lösung das Triphosphortrichlorid-iridochlorid in schönen, weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Die Substanz ist vollkommen luftbeständig; in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff ist sie sehr wenig löslich; sie zersetzt sich bei  $230^\circ$ , ohne vorher zu schmelzen. Die Analysen, die mit Hilfe der Sodaschmelze ausgeführt wurden, ergaben folgende Werte:

0.2162 g Sbst.: 0.0590 g Ir, 0.5236 g AgCl, 0.1030 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . —  
0.2433 g Sbst.: 0.0662 g Ir, 0.5854 g AgCl, 0.1192 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{IrP}_3\text{Cl}_{12}$ . Ber. Ir 27.10, Cl 59.80, P 13.06.

Gef. » 27.28, 27.20, » 59.88, 59.50, » 13.26, 13.64.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Chloroformlösung:

I. 0.2510 g Sbst. gaben in 35.7 g Lösungsmittel  $0.04^\circ$  Siedepunkterhöhung. — II. 0.1763 g Sbst. gaben in 30.4 g Lösungsmittel  $0.03^\circ$  Siedepunkterhöhung.

$\text{IrP}_3\text{Cl}_{12}$ . Mol.-Gew. Ber. 712. Gef. 633, 696.

Verhalten gegen Brom. 0.5 g des Körpers wurden auf dem Wasserbad verschiedentlich mit Brom übergossen und eingedampft. Es ließ sich dabei keine Veränderung wahrnehmen. Eine Iridiumbestimmung stimmte auf das Ausgangsmaterial.

0.1188 g Sbst.: 0.0325 g Ir.

$\text{IrP}_3\text{Cl}_{12}$ . Ber. Ir 27.10. Gef. Ir 27.55.

Desgleichen erlitt der Körper in Chloroformlösung durch längeres Einleiten von Chlor sowohl in der Kälte als auch in der Wärme keine Veränderung.

Verhalten gegen Wasser. 0.1834 g der Verbindung wurden in einem Erlenmeyer-Kölbchen mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Die klare Lösung wurde mit Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat gefällt. Das ausgefallene Chlorsilber wurde gewogen.

0.1834 g Sbst.: 0.4458 g AgCl.

$\text{IrP}_3\text{Cl}_{12}$ . Ber. Cl 59.80. Gef. Cl 60.10.

Mit Anilin und Pyridin konnten weder in Chloroformlösung noch ohne Lösungsmittel, weder in der Kälte noch in der Wärme Additionsprodukte erhalten werden.

#### Triphosphortribromid-iridobromid.

Zur Darstellung dieses Produkts werden 0.5 g Iridiumschwamm zuerst mit 4 g Phosphorpentabromid auf 300°, dann mit 5 cem Phosphortribromid auf 250° je 5 Stunden in der Bombe erhitzt. Nach Entfernung der Phosphorbromide durch Ligroin hinterblieb das neue Produkt in Form dunkel rubinroter Krystalle, die infolge ihrer Unlöslichkeit in allen hydroxylfreien Lösungsmitteln von nicht angegriffenem Iridium nicht völlig getrennt werden können. Gegen Alkohol, Säuren und Wasser zeigt diese Verbindung noch größere Beständigkeit als die entsprechende Chlorverbindung. Analysiert wurde zunächst ein mechanisch gereinigtes Produkt.

0.3914 g Sbst.: 0.0620 g Ir, 0.5866 g AgBr, 0.0980 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{IrP}_3\text{Br}_{12}$ . Ber. Ir 15.48, Br 77.04, P 7.46.

Gef. » 15.85, » 63.77, » 6.97.

Wesentlich genauere Resultate als diese wenig befriedigenden Werte gab eine andere Analysenmethode, die auf dem Verhalten der Substanz gegen siedendes Wasser beruhte.

0.3546 g Sbst. wurden mit Wasser und einigen Kubikzentimetern verdünnter Salpetersäure am Rückflußkühler gekocht bis zur völligen Zersetzung, die erst nach mehreren Tagen erreicht war. Um etwa entweichendes Halogen festzuhalten, hatten wir den Kühler mit einem Péligot-Rohr, das Ammoniaklösung enthielt, verbunden. Nach der Zersetzung konnte man von dem zurückge-

bliebenen beigemengten metallischen Iridium abfiltrieren und dieses nach der Wägung in Abzug bringen von der angewandten Substanz. Aus der Lösung wurde das Iridium mit Schwefelwasserstoff gefällt, darauf Brom und Phosphor wie üblich bestimmt.

Sbst.: 0.3546 g. Metallrückstand nach der Zersetzung 0.0186 g. Somit reine Sbst. 0.3360 g; Ir 0.0520 g, AgBr 0.6047 g,  $Mg_2P_2O_7$  0.0869 g.

$IrP_3Br_{12}$ . Ber. Ir 15.48, Br 77.04, P 7.46.

Gef. » 15.47, » 76.58, » 7.21.

#### Tetrachlor-diruthenium-pentaphosphortrichlorid.

0.5 g Rutheniumschwamm werden mit 3.5 g Phosphorpentachlorid auf 300° fünf Stunden lang erhitzt und darauf ebenso lange mit Phosphortrichlorid auf 250°. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung direkt in schönen, rotbraunen Krystallen ab, die durch Dekantation von der Hauptmenge des Halogenphosphors getrennt werden können. Die vollkommene Reinigung geschieht auch hier durch Ligroin und Umkrystallisieren aus Chloroform. Die so erhaltenen dunkelrotgelben Krystalle sind außer in Chloroform löslich in Benzol, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Zur Analyse wird die Substanz mit der sechs- bis siebenfachen Menge calcinierter Soda geschmolzen und die Schmelze in verdünnter Salpetersäure gelöst. Dabei bleibt die Hauptmenge des Rutheniums ungelöst; kleine Mengen, die in Lösung gehen, werden nach Zusatz einiger Kryställchen Hydrazinsulfat durch Kochen abgeschieden. Der gesamte Niederschlag wird nach dem Filtrieren und Veraschen im Wasserstoffstrom geblüht, im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen und gewogen. Im Filtrat werden Chlor und Phosphor wie gewöhnlich bestimmt.

0.3810 g Sbst.: 0.0752 g Ru, 1.0030 g AgCl, 0.2060 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$Ru_2P_5Cl_9$ . Ber. Ru 19.69, Cl 65.30, P 15.00.

Gef. » 19.74, » 65.10, » 15.06.

#### Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege in Benzol.

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
15	0.1132	0.037	1040	1031
15	0.2598	0.085	1040	1031
15	0.3822	0.138	941	1031
15	0.1070	0.037	985	1031.

Das Verhalten gegen Wasser ist dasselbe wie bei dem Trichlorphosphor-iridochlorid. Kaltes Wasser wirkt fast nicht ein, kochendes Wasser zersetzt langsam. 0.3505 g Sbst., im Laufe eines Tages durch Kochen mit Wasser zersetzt, gaben bei der Fällung mit Silbernitrat 0.9242 g AgCl.

$Ru_2P_5Cl_9$ . Ber. Cl 65.30. Gef. Cl 65.20.

Königswasser, Brom und Chlor bewirken unter gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Iridiumverbindung auch hier keine Veränderung. 0.3767 g Sbst. gaben nach mehrmaligem Abdampfen mit Königswasser auf dem Wasserbad bei einer Analyse 0.0775 g Ru.

$Ru_2P_3Cl_{19}$ . Ber. Ru 19.69. Gef. Ru 20.04.

Additionsprodukte mit Anilin und Pyridin wurden nicht erhalten.

#### Tetrabrom-diruthenium-pentaphosphortribromid.

Die Verbindung entsteht durch auf einander folgendes Erhitzen von Rutheniumschwamm (0.5 g) mit Phosphorpentabromid (5 g) und Phosphortrichlorid (5 ccu) in der mehrfach beschriebenen Weise. Die resultierende Verbindung wird mit Ligroin, in dem sie unlöslich ist, gereinigt. Sie ist außerdem unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und in kaltem Alkohol. Heißer Alkohol löst langsam unter Zersetzung. Eine völlige Trennung von unangegriffenem Metall war bei diesen Löslichkeitsverhältnissen auch hier nicht möglich. Daher wurde zunächst eine mechanisch gereinigte Probe analysiert,

0.4450 g Sbst.: 0.0598 g Ru, 0.7724 g AgBr, 0.1300 g  $Mg_2P_2O_7$ . —  
0.4304 g Sbst.: 0.0453 g Ru, 0.1300 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$Ru_2P_3Br_{19}$ . Ber. Ru 10.82, Br 80.80, P 8.25.  
Gef. » 13.4, 10.5, » 73.87, » 8.13, 8.40.

Auch hier lieferte die Methode der Zersetzung mit kochendem Wasser bessere Resultate. Zersetzt wurden 0.8746 g Sbst., die einen Metallrückstand von 0.0275 g gaben. In Lösung waren also noch 0.8471 g. Ruthenium wurde mit Schwefelwasserstoff, Brom und Phosphor wie gewöhnlich gefällt.

0.8471 g Sbst.: 0.0931 g Ru, 1.5925 g AgBr, 0.2372 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$Ru_2P_3Br_{19}$ . Ber. Ru 10.82, Br 80.80, P 8.25.  
Gef. » 10.99, » 79.98, » 7.80.

#### Trichlorphosphor-palladochlorid.

0.5 g Palladiumschwamm erhitze man mit 1 g Phosphorpentachlorid in der Bombe 4 Stunden auf 300°. Das Reaktionsprodukt wird in Phosphortrichlorid gelöst, die Lösung in einen Fraktionierkolben filtriert und im Vakuum bei etwa 50° verdunstet. Der Rückstand wurde durch mäßiges Erwärmen in einem getrockneten Luftstrom von den letzten Spuren Chlorphosphor befreit. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn gleiche Moleküle Palladochlorid und Phosphortrichlorid vier Stunden auf 300° in der Bombe erhitze werden. Das Reaktionsprodukt bleibt nach dem Abdunsten des Phosphortrichlorids, mit dem man aus dem Rohr herauslöst, direkt rein zurück. Die Verbindung ist löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Zur Analyse wird die Substanz mit Wasser zersetzt, dem man zur Vermeidung von Verlusten an Halogen einige Kubikzentimeter Ammoniaklösung zugibt. Dann wird mit Salpetersäure angesäuert und unter Zusatz von 1 g Hydrazinsulfat gekocht, damit sicher eine völlige Ausscheidung des Palladiums erzielt wird<sup>1)</sup>. Das abgeschiedene Palladium wird nach dem Glühen im Wasserstoffstrom und Erkalten im Kohlendioxidstrom als Metall gewogen. Chlor und Phosphor werden wie gewöhnlich bestimmt.

0.4120 g Sbst. (aus Pd und  $\text{PCl}_5$ ): 0.1385 g Pd, 0.9382 g AgCl, 0.1374 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.2020 g Sbst. (aus  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{PCl}_3$ ): 0.0676 g Pd, 0.4620 g AgCl.

$\text{PdPCl}_5$ . Ber. Pd 33.8, Cl 56.3, P 9.8.  
Gef. » 33.6, 33.5, » 56.3, 56.6, » 9.3.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Chloroformlösung:

Lösungs- mittel	Substanz	Siedepunkts- erhöhung	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. für $\text{PdPCl}_5$
44.3	0.2432	0.03	678	315
39.0	0.2204	0.03	678	315
35.3	0.2510	0.04	647	315.

Die Verbindung hat demnach die doppelte Formel  $(\text{PdCl}_2 \cdot \text{PCl}_3)_2$ .

#### Tribromphosphor-palladobromid.

0.5 g Palladium werden mit 1 g Phosphorpentabromid erhitzt, wie bei der Chlorverbindung, und in analoger Weise mit Phosphortribromid aufgearbeitet.

Die Verbindung, rotbraune Krystalle, zerfließt an der Luft und zeigt das gleiche Verhalten wie die Chlorverbindung.

0.3998 g Sbst.: 0.0799 g Pd, 0.6970 g AgBr, 0.0776 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$(\text{PdPBr}_3)_2$ . Ber. Pd 19.81, Br 74.30, P 5.76.  
Gef. » 19.98, » 74.19, » 5.40.

#### Rhodium und Phosphorchloride.

Ein Versuch, bei dem Rhodium mit Phosphorpentachlorid und dann mit Phosphortrichlorid erhitzt wurde, lieferte ein hellrötliches Pulver, das sich durch die Analyse als Rhodiumtrichlorid identifizieren ließ.

0.3714 g Sbst.: 0.1822 g Rh, 0.7564 g AgCl.

$\text{RhCl}_3$ . Ber. Rh 49.16, Cl 50.84.  
Gef. » 49.06, » 50.40.

Greifswald, Chemisches Institut.

<sup>1)</sup> Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse. 2. Aufl. S. 168.