

41 g Äthylmercaptan gegeben und in der vorher beschriebenen Weise mit 67 g Trimethylenbromid versetzt. Die Weiterverarbeitung ist ebenfalls dieselbe. Der Siedepunkt des Trimethylen-bis-[äthyl-sulfids] wurde zu 228–231° gefunden. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, deren Geruch weniger übel ist als der des niederen Homologen. Diese Verbindung ist in der Literatur<sup>13)</sup> des öfteren erwähnt, niemals ist aber irgendeine Konstante angegeben. Ausbeute 16 g. Zur Identifizierung wurde das Sulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in das Disulfon übergeführt und die in der Literatur<sup>13)</sup> beschriebenen farblosen Blättchen vom Schmp. 183° erhalten.

Die Reaktion mit Jodmethyl erfolgt in der oben angegebenen Weise und tritt ziemlich schnell ein. Die Reinigung der braunen, harten Reaktionsmasse ist sehr schwierig, und die gefärbten Anteile lassen sich nur mit großen Verlusten auswaschen. Das Salz ist in wäßrigem Alkohol sehr leicht löslich und wird in der Wärme ölig. Schließlich wurde ein leidlich brauchbares Krystallisationsmittel in einem Gemisch von Aceton-Methylalkohol gefunden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ergab sich ein unscharfer Schmelzpunkt von 112°. Dieses Sulfoniumjodid krystallisiert in Nadeln, die zu kleinen Drusen angeordnet sind. Eine Trennung des Roh-Salzes in zwei etwa vorhandene Isomere gelang trotz vieler Versuche nicht.

0.2657 g-Sbst.: 0.2782 g AgJ. —  $C_6H_{12}S_2J_2$ . Ber. J 56.70. Gef. J 56.60.

Meinem wissenschaftlichen Assistenten Hrn. Dr. Robert Krecke danke ich auch an dieser Stelle für seine eifrige und geschickte Hilfe bei den oben beschriebenen Versuchen.

#### 453. W. Manchot: Über das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Palladium- und Platinsalze und eine darauf beruhende Trennung von Palladium und Platin. (Über Metall-Kohlenoxyd-Salze, XII.)

[Aus d. Anorg. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]  
(Eingegangen am 29. September 1925.)

Im Anschluß an meine Untersuchungen über die Kohlenoxyd-Verbindungen der Platinmetalle, welche zur Entdeckung von Kohlenoxyd-Verbindungen von Ruthenium, Osmium, Iridium und Rhodium geführt haben, war es von Interesse, die älteren Angaben über die Kohlenoxyd-Verbindungen der übrigen Platinmetalle, nämlich des Palladiums und des Platins, einer Nachprüfung zu unterwerfen, zunächst nur unter dem Gesichtspunkte, sie zur eigenen Orientierung kennen zu lernen. Bei den zu diesem Zweck ausgeführten Versuchen mit Palladium hat mich Hr. Dr. J. König, bei den Versuchen mit Platin Hr. Dr. H. Gall auf das beste unterstützt.

Zu meiner Überraschung konnte hierbei nur die Existenz der von Schützenberger<sup>1)</sup> 1868 entdeckten Kohlenoxyd-Verbindungen des Platins bestätigt werden. Die von Fink<sup>2)</sup> 1898 beschriebenen Kohlenoxyd-Verbindungen des Palladiums erwiesen sich als identisch mit den Platinverbindungen von Schützenberger.

Fink, welcher drei Kohlenoxyd-Verbindungen des Palladiumchlorürs beschrieben hat, gibt an, er habe sie erhalten, indem er trocknes Kohlenoxyd

<sup>13)</sup> B. 23, 3234 [1890]; B. 32, 1373 [1899].

<sup>1)</sup> Bl. [2] 10, 188 [1868].

<sup>2)</sup> C. r. 126, 646 [1898].

bei ungefähr  $260^{\circ}$  über trocknes oder feuchtes Palladiumchlorür leitete. Dabei entstand nach ihm ein Sublimat, aus welchem er drei Verbindungen, nämlich  $\text{PdCl}_2$ , CO sowie  $\text{PdCl}_2, 2\text{CO}$  und  $2\text{PdCl}_2, 3\text{CO}$  herausarbeitete. Indessen konnten wir, als wir über Palladiumchlorür, welches aus reinem Palladiumblech von uns bereitet war, Kohlenoxyd leiteten, bis zur beginnenden Rotglut keinerlei Sublimat beobachten. Erst bei beginnender Rotglut fing eine geringe Menge eines bräunlichen Produktes an zu sublimieren, welches sich aber als das sehr schwer flüchtige Palladiumchlorür herausstellte und kein Kohlenoxyd enthielt. Die gleiche Erscheinung wurde mit Palladiumchlorür auch im Chlor-Strom ohne Kohlenoxyd beobachtet. Als der Versuch mit einem Palladiumchlorür wiederholt wurde, welches auf nassem Wege bereitet und nicht scharf getrocknet war, trat dagegen schon bei ca.  $250^{\circ}$  merkliche Reduktion ein, welche bei weiterer Temperatursteigerung vollständig wurde. Auch hier wurde kein kohlenoxyd-haltiges Sublimat beobachtet. Ebenso wenig ließen sich kohlenoxyd-haltige Sublimate gewinnen, als wir dem Kohlenoxyd-Strom etwas Chlor beimischten. Eine mehrfache Wiederholung der Versuche nahm stets den gleichen Verlauf. Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß — zum mindesten unter den vorstehenden, von Fink benutzten Bedingungen — keine Kohlenoxyd-Verbindungen des Palladiums entstehen.

Wir haben dann die Versuche mit einem von der Firma Heraeus bezogenen Palladiumchlorür wiederholt. In diesem Fall begann bei etwa  $150^{\circ}$  allerdings die Bildung eines Sublimats. Seine Bildung nahm jedoch bei Fortsetzung des Versuches und bei weiterer Temperatursteigerung nur noch ganz wenig zu und hörte bald ganz auf. Das Produkt gab sich durch sein Verhalten gegen Wasser, auf dessen Zusatz schwarzes Metall abgeschieden wurde, zweifellos als Kohlenoxyd-Verbindung zu erkennen. Das abgeschiedene Metall, in Königswasser gelöst, wurde jedoch ohne Schwierigkeit in Form des Ammoniumplatinchlorides als Platin identifiziert.

Wir ziehen hieraus den Schluß, daß die von Fink beschriebenen drei Verbindungen des Kohlenoxydes mit Palladiumchlorür nicht existieren, sondern daß dieser Autor ein stark platin-haltiges Palladium bei seinen Versuchen benutzt haben muß.

Der nähere Vergleich seines Berichtes mit den Angaben von Schützenberger über die Kohlenoxyd-Verbindungen des Platins bestätigt diese Vermutung. Fink beschreibt drei Kohlenoxyd-Verbindungen des Palladiums, nämlich  $\text{PdCl}_2, \text{CO}$ , Schmp.  $197^{\circ}$ , ferner  $\text{PdCl}_2, 2\text{CO}$ , Schmp.  $142^{\circ}$  und  $2\text{PdCl}_2, 3\text{CO}$ , Schmp.  $132^{\circ}$ , während Schützenberger<sup>3)</sup> früher vom Platin drei ganz analog zusammengesetzte Verbindungen, also  $\text{PtCl}_2, \text{CO}$ ;  $\text{PtCl}_2, 2\text{CO}$  und  $2\text{PtCl}_2, 3\text{CO}$  mit den Schmp.  $194^{\circ}$ , bzw.  $142^{\circ}$ , bzw.  $130^{\circ}$  aufgefunden hatte. Die Schmelzpunkte Finks stimmen, wie man sieht, mit den Schmelzpunkten der Schützenbergerschen Platinverbindungen überein. Ferner gibt Schützenberger als Versuchstemperatur  $260^{\circ}$  an, während Fink beim Palladium ebenfalls  $260^{\circ}$  zur Anwendung brachte. Auch die übrige Beschreibung trifft vollkommen auf die Platinverbindungen zu, wie ein Vergleich mit den Schützenbergerschen Angaben zeigt, und wie uns auch die Wiederholung der Schützenbergerschen Platinversuche bestätigt hat. Über die Analysen hat Fink keine näheren Angaben gemacht.

<sup>3)</sup> C. r. 70, 1135 [1870].

Zur Zeit der Finkschen Versuche war die vollständige Trennung des Platins von Palladium noch schwieriger als gegenwärtig, wo man gewöhnlich Dimethyl-glyoxim<sup>4)</sup> anwendet, um die Hauptmasse des Palladiums von Platin zu trennen. Die Trennung ist aber keine vollkommene, weil auch das Platin eine Verbindung mit dem Dimethyl-glyoxim liefert, welche allerdings etwas leichter löslich ist als die Palladiumverbindung und auch in der Farbe eine Abweichung zeigt. Nach einer Äußerung der Firma Heraeus ist ihr ein Mittel, um Spuren von Platin in Palladium nachzuweisen, nicht bekannt.

Die vorstehenden Beobachtungen geben ein neues Mittel an die Hand, um kleine Mengen von Platin neben Palladium qualitativ nachzuweisen, quantitativ zu bestimmen und präparativ Palladium von Platin zu befreien. Zu diesem Zweck leitet man trocknes Kohlenoxyd über das trockne Gemenge von Palladium- und Platinchlorür bei etwa 250<sup>o</sup>, und zwar so lange, bis das Sublimat sich nicht weiter vermehrt, wobei es zweckmäßig ist, das Material einige Male umzurühren. Hierbei würden auch Ruthenium, Rhodium und Osmium in Form von Kohlenoxyd-Verbindungen übergehen. Das Sublimat wird aus dem Rohr mit Wasser und Königswasser herausgespült und liefert nach dem Eindampfen und Glühen die Menge des in dem angewandten Palladium vorhandenen Platins. Wir fanden auf diese Weise z. B. in 1.905 g käuflichem, bei 150<sup>o</sup> getrocknetem Palladiumchlorür 3.8 mg Pt.

Das Ergebnis dieser Versuche ist etwas auffallend; denn das Palladium nimmt hiernach eine Sonderstellung unter den Platinmetallen ein, insofern bei ihm allein bisher keine Kohlenoxyd-Verbindungen von uns erhalten werden konnten. Andererseits ist aber bekannt, daß Kohlenoxyd, in wäßrige Palladiumchlorür-Lösung eingeleitet, alsbald Reduktion bewirkt, die beim Erwärmen sehr rasch, ja fast augenblicklich eintritt. Die Analogie mit den fünf übrigen Platinmetallen macht es wahrscheinlich, daß auch hier die Abscheidung des Metalls über eine intermediäre Kohlenoxyd-Verbindung geht. Nur scheinen die Bedingungen, unter welchen der zur Reduktion führende Zerfall der Kohlenoxyd-Verbindung eintritt, nahe zusammenzufallen mit den Bedingungen, wo der primäre Vorgang der Anlagerung des Kohlenoxydes statthat.

Nach unseren Beobachtungen treten bei den fünf Metallen Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium und Platin alle möglichen Varianten der Reaktionsbedingungen auf. Im einen Falle ist die Isolierung der Kohlenoxyd-Verbindungen nur mit trockenem Kohlenoxyd und trockener Substanz (Iridium, Platin, auch Gold) möglich, in anderen Fällen nur mit wasserhaltiger Substanz (Rhodium) gut durchführbar, während wieder in anderen Fällen (Ruthenium und Osmium) es keinen auffallenden Unterschied macht, ob man feuchtes oder trocknes Kohlenoxyd anwendet. Dem entspricht eine verschiedene Beständigkeit der einzelnen Kohlenoxyd-Verbindungen gegen Wasser. Während dieselben beim Osmium und Ruthenium ziemlich widerstandsfähig sind, ist beim Rhodium schon eine merklich schnellere Einwirkung des Wassers zu beobachten. Bei Iridium und Platin ist sie fast momentan.

Beim Palladium scheinen die Grenzen der zwei Reaktionen — Kohlenoxyd-Addition und Wasser-Einwirkung — nahe zusammen zu fallen. Dies

<sup>4)</sup> vergl. Wunder und Thüringer, Fr. 52, 662 [1913].

wird auch durch die folgenden Beobachtungen bestätigt. Leitet man Kohlenoxyd in eine wäßrige Lösung von Palladiumchlorür ein, so erfolgt sehr rasch Reduktion, namentlich in der Wärme. War Palladiumsalz dagegen in konz. Schwefelsäure gelöst, so erfolgte nach unseren Beobachtungen selbst bei vielstündiger Berührung unter häufigem Umschütteln mit Kohlenoxyd keine Reduktion, und es war auch in einer Gasbürette keine Absorption von Kohlenoxyd zu beobachten. Das gleiche war der Fall, wenn eine Lösung in rauchender Salzsäure zur Anwendung kam. Erst bei sukzessivem und schließlich sehr starkem Wasserzusatz wurde die Abscheidung des Metalls bei Zimmertemperatur eine rasche; z. B. in Schwefelsäure, wenn diese auf etwa 20%, und bei Salzsäure, wenn sie auf etwa 10% verdünnt war. Beim Erwärmen erfolgte natürlich die Reduktion etwas rascher, ließ jedoch auch dann den Einfluß des Wassers auf die Abscheidung des Metalls deutlich erkennen. Ähnlich wird die Abscheidung des Metalls aus der Iridium-Kohlenoxyd-Verbindung sehr verzögert, wenn man diese statt mit Wasser mit rauchender Salzsäure zusammenbringt<sup>5)</sup>.

Aus den letztgenannten Versuchen geht also Folgendes hervor: Die Gegenwart von Wasser ist notwendig, um die Reduktion des Palladiumchlorürs durch Kohlenoxyd herbeizuführen. Ohne Anwesenheit von Wasser tritt in Palladiumsalz-Lösungen keine Reduktion des Metallsalzes, aber auch keine Anlagerung von Kohlenoxyd ein; zum mindesten geschieht beides ohne Wasser sehr viel langsamer.

Die Wiederholung der Versuche von Schützenberger über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platinchlorür hat mir dagegen bestätigt, daß tatsächlich drei Kohlenoxyd-Verbindungen mit den von Schützenberger angegebenen Schmelzpunkten auftreten, welchen nach Schützenberger die Zusammensetzung  $\text{PtCl}_2, \text{CO}$  bzw.  $2\text{PtCl}_2, 3\text{CO}$  und  $\text{PtCl}_2, 2\text{CO}$  zukommt. Analysen haben wir nicht ausgeführt, weil schon mehrere andere Autoren<sup>6)</sup> sich mit den Platin-Kohlenoxyd-Verbindungen beschäftigt und die Angaben von Schützenberger nicht bezweifelt haben.

Neu hinzufügen möchte ich für das Platin noch die Beobachtung, daß die Reaktion des Kohlenoxyds mit  $\text{PtCl}_2$  bereits bei etwa 120° merklich wird, erkennbar am Auftreten eines krystallinischen, kohlenoxyd-haltigen Sublimats. Das Platin nähert sich darin seinen Nachbarn im Periodischen System, nämlich dem Gold und dem Iridium, bei welchen die Bildung der Kohlenoxyd-Verbindungen bei ähnlichen Temperaturen merklich wird, nämlich beim Gold bei etwa 90°, beim Iridium bei etwa 150°. Arbeitet man bei 150°, so erhält man direkt die farblose Verbindung  $\text{PtCl}_2, 2\text{CO}$ , welche Schützenberger aus dem bei 250° entstehenden Gemenge isolierte.

<sup>5)</sup> vergl. Manchot und Gall, B. 58, 232 [1925].

<sup>6)</sup> Pullinger, B. 24, 2291 [1891]; Mylius und Foerster, B. 24, 2424 [1891].