

endeter Elektrolyse machte man die Anoden-Flüssigkeit mit Alkalihydroxyd stark alkalisch, gab Anilin hinzu und säuerte mit konz. Salzsäure stark an. Es fiel ein roter, in feinen Nadelchen krystallisierender Niederschlag aus, der, aus Methanol umkrystallisiert, bei 140° (unkorr.) und, aus salzsäurehaltigem Äthylalkohol ungelöst, bei 176° (unkorr.) schmolz, also aus salzsaurem Glutaconaldehyd-dianil bestand.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der für die Bereitstellung der Mittel verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

### 335. Lothar Wöhler, K. Ewald und H. G. Krall: Die Sulfide, Selenide und Telluride der sechs Platinmetalle.

(Eingegangen am 30. September 1933.)

Die bequeme Darstellung der Chloride der Platinmetalle aus den Komponenten bei Anwendung besonders fein verteilten Metalls<sup>1)</sup> zusammen mit der leichten Gewinnung der Oxyde der Platinmetalle aus diesen Chloriden und Sauerstoff<sup>2)</sup> führte zum gleichen Erfolg auch bei der Gewinnung der Arsenide der Platinmetalle<sup>3)</sup>. Sie wurde nun auch Grundlage für die neue Gewinnung von bekannten und für die Darstellung neuer Sulfide, Selenide und Telluride der sechs Metalle der Platingruppe. Über die Darstellung von Seleniden und Telluriden dieser Metalle auf trockenem Wege liegen noch kaum Versuche vor, während die zahlreichen Angaben über Sulfide teilweise einander widersprechen, in anderen Fällen die Ausgangsmaterialien nicht in der wünschenswerten Reinheit vorgelegen haben. So weit aber diese binären Verbindungen in neuester Zeit in den Kreis der Betrachtungen gezogen wurden, ermangeln sie meist der chemischen oder gar analytischen Kennzeichnung und sind größtenteils nur unter dem Gesichtspunkt der röntgen-analytischen Krystallbau-Forschung hergestellt worden.

Zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden stehen grundsätzlich zwei Wege zur Verfügung: 1) Nasses Verfahren, durch Einwirkung von H<sub>2</sub>S, bzw. H<sub>2</sub>Se oder H<sub>2</sub>Te, auf die betreffenden Metallsalz-Lösungen, wie dies von den meisten Forschern bisher angewandt wurde. 2) Trockenes Verfahren, durch unmittelbares Zusammenschmelzen der Komponenten. Dieses Verfahren bietet, im indifferenten Gas ausgeführt, vor jenem den Vorzug, daß Reaktionen etwa durch Hydrolyse oder gar Oxydation nicht auftreten können. Ungünstig wirkt dagegen, daß sich die Reaktion im heterogenen System Metall-Metalloiddampf vollzieht, somit quantitativ nur langsam verlaufen wird, wie dies schon von L. Wöhler und K. Ewald (l. c.) bei den Arseniden der Platinmetalle gezeigt wurde. Es wurde Abhilfe dagegen dadurch geschaffen, daß man hier — wie dort schon — anstatt der Metallpulver ihre Chloride anwandte, weil nunmehr der Metalloiddampf

<sup>1)</sup> L. Wöhler u. S. Streicher, B. **46**, 1577 [1913].

<sup>2)</sup> L. Wöhler u. S. Streicher, B. **46**, 1721 [1913]; L. Wöhler u. W. Müller, Ztschr. anorgan. Chem. **149**, 134 [1925]; L. Wöhler u. Ph. Balz, Ztschr. anorgan. Chem. **139**, 213 [1924].

<sup>3)</sup> L. Wöhler u. K. F. A. Ewald, Ztschr. anorgan. Chem. **199**, 57 [1931].

gleichsam auf das Metall im Zustande des Entstehens und dadurch bedingter feinsten Verteilung einwirken kann.

Allgemeine Methodik: Die Platinmetalle bzw. deren Chloride werden mit einem großen Überschuß über die der Reaktion:  $2 \text{MeCl}_x + 2 \text{S}_{x+y} = 2 \text{MeS}_y + x \text{S}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{S} = \text{Metalloid}$ ) entsprechenden Metalloidmenge hinaus innig verrieben und das Gemisch im Porzellan-Schiffchen im Kohlensäure-Strom bis zur eintretenden Reaktion erhitzt, die beim Selen durch das sich leicht kondensierende Selenchlorür, beim Tellur durch Auftreten einer homogenen Schmelze gekennzeichnet ist. Nach dem Erkalten wurde die gepulverte Schmelze erneut mit Metalloid verrieben und das Gemisch in ein Röhrchen aus schwer schmelzbarem (Supremax-)Glas eingefüllt, dieses mit Stickstoff ausgeblasen und an der Wasserstrahl-Pumpe evakuiert und abgeschmolzen. Das Erhitzen der Röhrchen geschah im elektrischen Ofen mit eingeschobenem Stahlrohr, um den Ofen bei etwa eintretenden Explosionen durch die oft heftige Reaktion vor Beschädigung zu schützen. Die Temperatur-Messung erfolgte durch ein Platin-Platin-Rhodium-Element, dessen Lötstelle sich in der Mitte des Ofens befand. Nach beendeter Versuchsdauer ließ man das Röhrchen im Ofen erkalten, der Inhalt wurde gepulvert und gebeutelt. Bei den Schwefel-Versuchen wurde das Gemisch von Chlorid und Schwefel sofort in das Einschmelzröhrchen eingefüllt, weil sich zeigte, daß der Schwefel im indifferenten Gas abdestilliert, ohne mit dem Chlorid zu reagieren.

Die Beseitigung des Überschusses an Metalloid aus der erhaltenen Verbindung läßt sich entweder durch Abdestillieren desselben im indifferenten Gas oder aber durch Lösungsmittel bewerkstelligen. Die erste Methode ist insofern nachteilig, als hierbei die Verbindungen mit dem höchsten Metalloid-Gehalt schon bei relativ niedriger Temperatur zersetzt werden. Bleibt man aber andererseits noch unter dieser niedrigen Zersetzungs-Temperatur im indifferenten Gas, so wird die Destillations-Geschwindigkeit so gering, daß es Wochen dauert, bis das überschüssige Metalloid verdampft ist, so daß dieser Weg verlassen wurde.

Bei der Darstellung der Sulfide wurde der überschüssige Schwefel durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff entfernt, doch genügt diese Behandlung meist nicht, da der in wechselnden Mengen — kristallisiert und amorph — vorhandene Schwefel-Überschuß auf diese Weise nicht völlig beseitigt werden kann. Aus diesem Grunde wurde das mit Schwefelkohlenstoff extrahierte Produkt noch mit 5-proz. Schwefelnatrium-Lösung ausgekocht, auf einen Glasfritten-Tiegel abgesaugt, mit Wasser, verd. Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen und bei  $130^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strome getrocknet.

Die Entfernung überschüssigen Selen erfolgte durch Auskochen der gepulverten und gebeutelten Schmelze mit heißer 0.5-n. KCN-Lösung. Das freie Selen wird dabei schnell unter Bildung von leicht löslichem Selenocyankalium gelöst. Der Rückstand wird — wie beim Schwefel — mit Wasser, verd. Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen und bei  $130^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom getrocknet.

Bei den Telluriden wurde das überschüssige Tellur durch Auskochen der gepulverten und gebeutelten Schmelze mit 2-n.  $\text{HNO}_3$  gelöst. Da das hierbei gebildete Tellurdioxyd schwer löslich ist, wurde nach beendigter Oxydation die Salpetersäure dekantiert und durch verd. Kalilauge das Dioxyd als Kaliumtellurit leicht gelöst. Der Rückstand wurde abgesaugt, wieder

mit Wasser, verd. Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen und bei 130° getrocknet. Da die Telluride des Osmiums und Palladiums selbst von verd. Salpetersäure langsam angegriffen werden, befreit man diese Telluride von dem überschüssigen Tellur durch Auskochen mit 10-n. Kalilauge bis zum Verschwinden der Rotfärbung, die ein sehr empfindliches Zeichen für das Vorhandensein kleinster Mengen freien Tellurs ist. Die Behandlung des Rückstandes ist die gleiche wie bei den anderen Telluriden.

Bei Anwendung von Metalloid-Überschuß wird man immer die Verbindungen mit dem bei der Reaktions-Temperatur beständigen höchsten Metalloid-Gehalt erhalten. Zur Feststellung beständiger niedriger Wertigkeitsstufen diente der isotherme Abbau der dargestellten höheren Verbindungen durch Erhitzen im indifferenten Gas bei bestimmten Temperaturen bis zur Erreichung eines Haltepunktes im Metalloid-Verlust. Solche Abbau-Versuche wurden unternommen im Stickstoff- und Wasserstoff-Strom. Da alle dargestellten Verbindungen bei höherer Temperatur äußerst sauerstoff-empfindlich sind, ist besonders bei Anwendung von Stickstoff auf seine Reinigung von Sauerstoff Bedacht zu nehmen. Sie erfolgte nach den Angaben von L. Moser<sup>4)</sup>.

Als spezielle Darstellungsweise für manche Sulfide wurde ferner auch die Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf die Platinmetallchloride bei höheren Temperaturen angewandt. Will man hier zu brauchbaren Ergebnissen gelangen, ist aber ein völlig wasserstoff-freier Schwefelwasserstoff erforderlich, um eine Reduktion des Chlorides ohne gleichzeitige Schwefelung auszuschalten, da Metall mit Schwefelwasserstoff zumeist wenig reagiert. Die Darstellung des reinen Schwefelwasserstoffes erfolgte wiederum nach den Angaben von L. Moser (l. c.) durch Zersetzung von Calciumsulfid mit verd. Salzsäure.

#### Ausgangsmaterialien.

Iridium: Das als Schmelzklumpen vorliegende Metall wurde mit Zink legiert. Nach dem Lösen des Zinks wurde das graue Metallpulver durch wechselseitiges Chlorieren und Reduzieren nach L. Wöhler und S. Streicher (l. c.) in olivgrünes Trichlorid  $\text{IrCl}_3$  von feinsten Verteilung übergeführt.

Rhodium: Graues Rhodium-Pulver wurde nach L. Wöhler und W. Müller<sup>5)</sup> durch wechselseitiges Chlorieren und Reduzieren in fein verteiltes ziegelrotes Trichlorid  $\text{RhCl}_3$  übergeführt.

Ruthenium: Ein von der Firma Heraeus geliefertes wasser-lösliches Trichlorid wurde durch Erwärmen im Chlorstrom auf 130° getrocknet. Aus Ruthenium und Chlor wurde auch  $\text{RuCl}_3$  nach L. Wöhler und Ph. Balz<sup>6)</sup> bei etwa 600° erhalten.

Osmium: Wegen der leichten Flüchtigkeit der Chloride des Osmiums kann man hier nur mit dem Metall selbst arbeiten. Dieser Nachteil gleicht sich aber durch seine außerordentliche Reaktionsfähigkeit aus. Als Ausgangsmaterial stand gefälltes, fein verteiltes Osmium zur Verfügung, das zuvor durch schwaches Erwärmen im Wasserstoffstrom von teilweise gebildeten Oxyden befreit wurde.

<sup>4)</sup> L. Moser, Reindarstellung von Gasen (Stuttgart, 1920).

<sup>5)</sup> L. Wöhler u. W. Müller, Ztschr. anorgan. Chem. **149**, 125 [1925].

<sup>6)</sup> L. Wöhler u. Ph. Balz, Ztschr. anorgan. Chem. **139**, 411 [1924].

Platin: Platinchlorwasserstoffsäure wurde im Chlorstrom auf  $360^{\circ}$  erhitzt, wobei nach L. Wöhler und S. Streicher (l. c.) das Platintetrachlorid  $PtCl_4$  entsteht, aus welchem für später zu beschreibende Versuche weiterhin das Dichlorid  $PtCl_2$  durch Erhitzen auf  $450^{\circ}$  dargestellt wurde.

Palladium: Metallisches Palladium wurde in Königswasser gelöst, die Salpetersäure durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure vertrieben und der Rückstand im Chlorstrom bei  $130^{\circ}$  getrocknet. Das so erhaltene Palladiumchlorür stellt ein granatrotes Pulver dar.

Schwefel, Selen, Tellur: Es wurde ein von Kahlbaum geliefertes, reinstes Schwefel-Präparat angewandt, das sich ohne Rückstand verflüchtigen ließ. Die Reinigung des käuflichen Selens erfolgte nach der Methode von Hugot<sup>7)</sup>, die des käuflichen Tellurs nach den Angaben von Klein und Morel<sup>8)</sup>.

### Iridiumtriselenid, $IrSe_3$ , und Iridiumdiselenid, $IrSe_2$ .

Wird fein verteiltes Iridium mit Selen-Überschuß in beschriebener Weise im evakuierten Röhrchen 48 Stdn. auf  $300^{\circ}$  erhitzt und das überschüssige Selen im Stickstoffstrom bei  $300^{\circ}$  abdestilliert, so zeigt sich nur unvollkommene Selenierung. Erhitzt man aber Iridiumtrichlorid mit überschüssigem Selen auf  $600^{\circ}$  im Stickstoff- oder  $CO_2$ -Strom — die Kondensation von Selenchlorür an den kälteren Rohrteilen zeigt den Reaktions-Beginn — und erhitzt das Produkt weiter bis zur Gewichtskonstanz auf  $400^{\circ}$  zur Verflüchtigung freien Selens, so erhält man das Diselenid  $IrSe_2$ .

Zur Analyse wurde bei  $500^{\circ}$  im Sauerstoff das  $SeO_2$  absublimiert, das verbleibende, teilweise oxydierte Iridium nach dem Verdrängen des Sauerstoffs durch  $CO_2$  mit Wasserstoff reduziert. Im  $CO_2$ -Strom läßt man es erkalten.

$IrSe_2$ . Ber. Ir 54.93. Gef. Ir 54.95, 54.98.

Behandelt man aber das Produkt des Erhitzens bei  $600^{\circ}$  im evakuierten Einschmelzröhrchen bei  $450^{\circ}$  erneut mit Selen und entfernt den Überschuß mit heißer KCN-Lösung, so tritt vollkommene Selenierung zu  $IrSe_3$  ein.

$IrSe_3$ . Ber. Ir 44.85. Gef. Ir 44.93, 44.90, 44.82.

Das nun leicht in quantitativer Reaktion darstellbare Triselenid zersetzt sich bei  $400^{\circ}$  im Wasserstoff zu Diselenid. Gewichtskonstanz trat nach 555 Stdn. ein. Es hatte noch einen Iridium-Gehalt von 54.82 %, der dem für  $IrSe_2$  berechneten von 54.93 % Ir entspricht, während beim Erhitzen auf  $500^{\circ}$  im Wasserstoffstrom schnelle Zersetzung zu Metall erfolgt, ohne daß aber als Zwischenstufe das Monoselenid  $IrSe$  zu beobachten ist. Zum gleichen Ergebnis führten mehrere, zur Beschleunigung bei  $600^{\circ}$  und  $700^{\circ}$  ausgeführte Abbau-Versuche im  $CO_2$ -Strom.

Iridiumtriselenid stellt ein grauschwarzes, fein kristallisiertes Pulver dar. Es ist beständig gegen verd. und konz. Säuren, nur von Königswasser wird es nach langem Kochen spurenweise angegriffen.

Das Iridiumdiselenid zeigt in seiner Beständigkeit die gleichen Eigenschaften.

<sup>7)</sup> Hugot, Ann. Chim. Phys. [7] **21**, 34 [1900].

<sup>8)</sup> Klein u. Morel, Ann. Chim. Phys. [6] **3**, 81 [1885].

Iridiumtritellurid,  $\text{IrTe}_3$ , und Iridiumditellurid,  $\text{IrTe}_2$ .

Das Gemisch des Chlorides  $\text{IrCl}_3$  mit überschüssigem Tellur wurde zunächst durch Erwärmen im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $750^\circ$  zur Reaktion gebracht, dann in beschriebener Weise erreicht mit Tellur im evakuierten Röhren bei  $700^\circ$  nachbehandelt und von überschüssigem Tellur mit  $\text{HNO}_3$  befreit. Die Analyse der Tellurverbindungen kann nicht durch Oxydation erfolgen, da das hierbei entstehende Tellurdioxyd nicht flüchtig ist. Sie wurde durch vorsichtiges Zersetzen des Tellurides im Chlorstrom unter Bildung von leicht flüchtigem Tellurtetrachlorid bewerkstelligt. Das zurückbleibende Metallchlorid wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert und dieses nach dem Erkalten im  $\text{CO}_2$ -Strom ausgewogen.

$\text{IrTe}_3$ . Ber. Ir 33.55. Gef. Ir 33.80, 33.66, 33.50.

In Analogie zu den Seleniden wurde das Tritellurid bei  $600^\circ$  im Wasserstoffstrom dem Abbau unterzogen, wobei entsprechend dem Diselenid ein Ditellurid  $\text{IrTe}_2$  erhalten werden konnte.

$\text{IrTe}_2$ . Ber. Ir 43.09. Gef. Ir 43.17, 43.16.

Iridiumtritellurid ist dunkelgrau, krystallin. Verd. und konz. Mineralsäuren lassen es unverändert. Königswasser greift in der Kälte kaum an, in der Wärme dagegen löst es langsam, aber quantitativ. Das Ditellurid verhält sich entsprechend.

Iridiumtrisulfid,  $\text{IrS}_3$ , -disulfid,  $\text{IrS}_2$ , und -monosulfid,  $\text{IrS}$ .

Das Gemisch von Iridiumtrichlorid und Schwefel wurde im evakuierten Einschmelzrohr auf Temperaturen oberhalb  $600^\circ$  erhitzt, da zahlreiche Versuche zeigten, daß das Trichlorid bei niedriger Temperatur noch nicht völlig durchreagiert. Der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff hat eine Nachbehandlung mit verd. Schwefelnatrium-Lösung zu folgen, die nun auch den amorphen Schwefel unter Bildung von Polysulfid — leicht erkennbar an der Gelbfärbung der Lösung — entfernt. Durch Oxydation im Sauerstoffstrom wird das Sulfid bestimmt.

$\text{IrS}_3$ . Ber. Ir 66.75. Gef. Ir 66.79, 66.81, 66.72.

Die Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Iridiumtrichlorid bewirkt erst oberhalb  $600^\circ$  schnell und quantitativ Sulfid-Bildung, aber nicht etwa  $\text{Ir}_2\text{S}_3$ , sondern  $\text{IrS}_2$ .

Ber. Ir für  $\text{Ir}_2\text{S}_3$  80.06, für  $\text{IrS}_2$  75.07. Gef. Ir 75.06, 75.15, 75.12.

Es scheint daher das Iridium in seiner 4-wertigen Form am beständigsten zu sein, wie auch sonst sich zeigt:  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{IrF}_4$ ,  $\text{IrSe}_2$ ,  $\text{IrTe}_2$  usw. Auch das Sesquioxyd  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  selbst ist nicht beständig, und wo es entstehen sollte, erscheint  $\text{IrO}_2$  neben Metall; es zerfällt also in die beiden Seitenstufen<sup>9)</sup>.

Versuche, auch frisch reduziertes Iridium-Metall durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom zur Reaktion zu bringen, waren nicht von Erfolg. Man erhielt nur Produkte mit höheren und wechselnden Iridium-Gehalten: 86.89% und 93.02% Ir.

Zur Auffindung niedriger beständiger Zwischenstufen wurden zunächst Abbauversuche im Wasserstoffstrom unternommen. Die Versuche im Temperatur-Intervall von  $250$ — $600^\circ$  zeigten aber, daß je nach der gewählten

<sup>9)</sup> L. Wöhler u. W. Witzmann, Ztschr. anorgan. Chem. 57, 336 [1908]; Ztschr. Elektrochem. 14, 97 [1908].

Temperatur mehr oder minder rascher Abbau zu Metall und Schwefelwasserstoff erfolgt, ohne daß man eine andere Zwischenstufe feststellen könnte. Von größerem Erfolge waren die Abbau-Versuche im Stickstoffstrom, da nunmehr keine Reaktion des Sulfid-Schwefels eintrat. Es zeigte sich, daß sowohl das Disulfid wie das Trisulfid bei  $700^{\circ}$  in ein beständiges Monosulfid übergeführt werden können, während oberhalb  $750^{\circ}$  auch dieses langsam zu Metall zerfällt.

IrS. Ber. Ir 85.80. Gef. Ir 86.09, 85.97, 85.70.

Das Trisulfid  $\text{IrS}_3$  stellt ein grauschwarzes, feinkrystallines Pulver dar, das gegen verd. und konz. Mineralsäuren, sowie gegen Königswasser beständig ist. Das Disulfid  $\text{IrS}_2$  ist hellgrau und gleicht in seiner Beständigkeit dem Trisulfid. Das Monosulfid  $\text{IrS}$  ist ebenfalls hellgrau und sonst nicht von den beiden anderen Sulfiden verschieden.

#### Rhodiumpentasehlenid, $\text{Rh}_2\text{Se}_5$ .

Eine Selenverbindung des Rhodiums ist bislang noch nicht bekannt. Zur Darstellung wurde das Gemisch des Chlorides mit überschüssigem Selen durch Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $600^{\circ}$  zur Reaktion gebracht und im evakuierten Einschlußröhrchen mit erneutem Selen-Überschuß bei  $600^{\circ}$  nachbehandelt. Die Analyse erfolgte, wie beim Iridium beschrieben, durch Oxydation im Sauerstoffstrom.

Ber. Rh für  $\text{RhSe}_3$  30.22, für  $\text{Rh}_2\text{Se}_5$  34.20. Gef. Rh 34.33, 34.04.

Die Zahlen entsprechen also der Verbindung  $\text{Rh}_2\text{Se}_5$ . Nachbehandlungsversuche im Einschmelzröhrchen zur Erhöhung des Selen-Gehalts bei  $600^{\circ}$  und tiefer und einer Versuchs-Dauer bis zu 95 Stdn. zeigten, daß der Selen-Gehalt unverändert bleibt.

Rhodiumpentasehlenid,  $\text{Rh}_2\text{Se}_5$ , ist grauschwarz, mikrokrystallin und beständig gegen verd. und konz. Mineralsäuren. Königswasser greift selbst nach langer Einwirkungsdauer nur spurenweise an. Die Versuche, ein niederes Selenid durch Abbau im Stickstoff darzustellen, blieben erfolglos. Im Temperatur-Intervall von  $600$ – $700^{\circ}$  erfolgte Abbau zu Metall, ohne daß man einen Anhaltspunkt für eine Zwischenstufe gewinnen konnte.

#### Rhodiumditellurid, $\text{RhTe}_2$ .

Rhodiumtelluride sind bislang nicht bekannt. Die Darstellung des Tellurides erfolgte in der ausgeführten Weise, die Analyse durch vorsichtiges Erhitzen im Chlorstrom.

$\text{RhTe}_2$ . Ber. Rh 28.75. Gef. Rh 28.83, 28.79.

Eigenartigerweise entsteht hier das Ditellurid, während die beim Selen erreichte 5-wertige Stufe nicht erhalten werden konnte. Es wurden zwar Versuche unternommen, um durch längere Einwirkungs-Dauer vielleicht den Tellur-Gehalt zu erhöhen, doch zeigte sich selbst nach 93 Stdn. keine Mehraufnahme.

Rhodiumditellurid,  $\text{RhTe}_2$ , ist ein silberglänzendes, krystallines Pulver. Unter dem Binokular-Mikroskop läßt sich 4-zählige Symmetrie erkennen. Verd. und konz. Mineralsäuren sind ohne Einfluß auf das Ditellurid, während Königswasser beim Erwärmen rasch löst.

Rhodiumpentasulfid,  $\text{Rh}_2\text{S}_5$ .

Die Darstellung des Rhodiumsulfides erfolgte wieder aus dem Chlorid  $\text{RhCl}_3$  mit überschüssigem Schwefel im Einschmelzröhrchen bei wenig oberhalb  $600^\circ$ . Die Analyse geschah durch Oxydation im Sauerstoff.

Ber. Rh für  $\text{Rh}_2\text{S}_5$  56.22, für  $\text{RhS}_3$  51.69. Gef. Rh 54.63, 55.95, 55.33.

Auch zahlreiche weitere Versuche zeigten solche streuenden Werte, liegen aber in ihrem Schwefel-Gehalt sämtlich über dem des  $\text{Rh}_2\text{S}_5$ , ohne darin dem Trisulfid nahe zu kommen. Versuche, durch Nachbehandeln bei  $300-500^\circ$  — bis zu 168 Stdn. dauernd — ein höheres Sulfid zu erhalten, waren ohne Erfolg. Auch die Erhöhung der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Konzentration bis zu 20% — zur besseren Lösewirkung — änderte an den Ergebnissen nichts. Es war somit anzunehmen, daß die über das  $\text{Rh}_2\text{S}_5$  hinaus gebundene Schwefel-Menge vielleicht in einer Art fester Lösung vorliegt, wie es auch beim Pyrit der Fall ist. Das Sulfid wurde daher zunächst 15 Min. auf  $450^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom erhitzt und ergab in der Tat nur 56.15% Rh in guter Übereinstimmung mit dem für  $\text{Rh}_2\text{S}_5$  berechneten Wert. Um aber die Unabhängigkeit dieser Werte von der Erhitzungs-Dauer festzustellen, wurde diese in einer Versuchs-Reihe von 15 Min. auf 3 Stdn. gesteigert. Die Werte blieben aber konstant: 55.99, 56.04, 56.18% Rh. Selbst bei  $500^\circ$  entsprechen nach einer Dauer von 2 Stdn. die erhaltenen Werte noch genau dem  $\text{Rh}_2\text{S}_5$ .

Das Rhodiumpentasulfid,  $\text{Rh}_2\text{S}_5$ , ist dunkelgrau, krystallin und absolut beständig gegen verd. und konz. Mineralsäuren, selbst gegen Königswasser.

Rutheniumdiselenid,  $\text{RuSe}_2$ .

Ein analytisch definiertes Selenid des Rutheniums liegt bislang nicht vor. Thomassen<sup>10)</sup> erhielt zwar ein Diselenid aus den genau abgewogenen Mengen der Komponenten, untersuchte aber dasselbe nur röntgenographisch auf seine Krystall-Struktur ohne irgendwelche analytische Kennzeichnung. Wir stellten das Selenid in beschriebener Weise dar aus dem Rutheniumtrichlorid und überschüssigem Selen. Die Analyse erfolgte durch Oxydation im Sauerstoff.

$\text{RuSe}_2$ . Ber. Ru 39.10. Gef. Ru 39.06, 39.18.

Rutheniumdiselenid ist grauschwarz, gut krystallisiert, beständig gegen verd. und konz. Mineralsäuren, dagegen greift Königswasser nach längerem Einwirken in der Hitze in geringem Maße an.

Rutheniumditellurid,  $\text{RuTe}_2$ .

Ein wohldefiniertes Rutheniumtellurid ist bislang ebenfalls nicht bekannt. Thomassen (l. c.) synthetisierte zum gleichen Zwecke zwar auch ein Ditellurid aus den genau abgewogenen Mengen der Komponenten, auch hier aber ohne Angabe analytischer Daten. Die Darstellung erfolgte durch uns wieder aus dem Chlorid  $\text{RuCl}_3$  und überschüssigem Tellur, die Bestimmung des Tellurs im Chlorstrom.

$\text{RuTe}_2$ . Ber. Ru 28.50. Gef. Ru 28.56, 28.52.

Das Rutheniumditellurid ist blaugrau, krystallin. Verd. und konz. Mineralsäuren lassen es unverändert, dagegen löst Königswasser leicht beim Erwärmen.

<sup>10)</sup> L. Thomassen, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 349 [1929], **4**, 275 [1929].

Thomassen (l. c.) gibt für das Ditellurid irrtümlich einen Schmelzpunkt zwischen 400 und 600° an. Er wurde wahrscheinlich durch das Eutektikum von Ditellurid und Metall vorgetäuscht, da Thomassen völlige Metalloid-Aufnahme nicht erreichte.

#### Rutheniumdisulfid, RuS<sub>2</sub>.

Auf trockenem Wege ist die Sulfurierung des Rutheniums bislang noch nicht versucht worden (s. unt.). Die Versuche waren insofern etwas schwierig, als es nicht gelang, das Gemisch von Rutheniumchlorid und Schwefel im evakuierten Röhrchen direkt zu erhitzen, ohne daß es bei Temperaturen oberhalb 400° explodierte. Es wurde daher das Chlorid zunächst durch Erhitzen im Schwefelwasserstoff-Strom zur Reaktion gebracht. Der Rückstand erst wurde dann mit Schwefel-Überschuß im evakuierten Röhrchen in beschriebener Weise erhitzt. Bei der Analyse durch Oxydation wird übrigens das Ruthenium quantitativ in das Dioxyd RuO<sub>2</sub> übergeführt, während der Schwefel sich zu einem Gemisch von SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> oxydiert.

RuS<sub>2</sub>. Ber. Ru 61.33. Gef. Ru 61.31, 61.37.

Versuche, durch längere Einwirkungs-Dauer höher sulfurierte Produkte darzustellen, waren erfolglos, während auf nassem Wege das Trisulfid mehrfach erhalten wurde, was allerdings auch nicht ohne Widerspruch blieb.

In trockenem Schwefelwasserstoff-Strom wird RuCl<sub>3</sub> nicht zu Ru<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, sondern zu RuS<sub>2</sub>. Die Reaktion war aber auch hier so heftig, daß ein Teil der Substanz aus dem Schiff geschleudert wurde. Manchmal war sogar eine Feuer-Erscheinung wahrnehmbar.

RuS<sub>2</sub>. Ber. Ru 61.33. Gef. Ru 61.32, 61.37.

Beim isothermen Abbau zeigte sich Rutheniumdisulfid außerordentlich beständig, denn erst oberhalb 1000° beginnt merklicher Zerfall und zwar — wie vorauszusehen — zu Metall mit konstanter Geschwindigkeit, ohne daß eine beständige Zwischenstufe erkennbar wäre. Nach Beendigung der vorliegenden Versuche erschien eine Veröffentlichung von R. Juza und W. Meyer<sup>11)</sup> über tensimetrische Messungen am RuS<sub>2</sub>, welche diese Beobachtung bestätigen. Sie errechneten auch aus den Zersetzungs-Drucken die Bildungswärme des Disulfides, welche die des Pyrits noch übertrifft. Dadurch werden sowohl die Explosionen des Chlorid-Schwefel-Gemisches als auch die überaus heftige Reaktion des Trichlorides im Schwefelwasserstoff-Strom verständlich. Auch Juza und Meyer (l. c.) fanden beim tensimetrischen Abbau des Disulfides keine beständige Mittelstufe. Das Rutheniumdisulfid, RuS<sub>2</sub>, ist ein hellgraues, deutlich krystallines Produkt, welches gegen verd. und konz. Mineralsäuren, sowie Königswasser absolut beständig ist.

#### Osmiumdiselenid, OsSe<sub>2</sub>.

Bereits bekannt ist nur das Diselenid, das Thomassen wiederum (l. c.) zur Feststellung der Krystall-Struktur aus den Komponenten erhielt, ohne es zu analysieren. Er macht aber weiterhin auf Grund der röntgenographischen Feststellungen wahrscheinlich, daß auch hier eine Zwischenstufe bis zum Metall nicht beständig ist.

<sup>11)</sup> R. Juza u. W. Meyer, Ztschr. anorgan. Chem. **213**, 273 [1933], s. a. Ztschr. angew. Chem. **46**, 582 [1933].

Wie schon früher bemerkt, gelangte hier das Metall selbst zur Reaktion. Die Analyse des Osmiumselenides kann nicht durch Oxydation im Sauerstoffstrom geschehen, da das Osmium als Tetroxyd sich verflüchtigt. Eine Analyse auf nassem Wege durch Zersetzen mit rauch.  $\text{HNO}_3$ , Abdestillieren des gebildeten  $\text{OsO}_4$  in alkohol. Kali und Reduktion des gebildeten Kaliumosmiats zu Osmiumdioxid ist nicht zu empfehlen, da, wie Ruff und Bornemann<sup>12)</sup> zeigten, die Abscheidung des Dioxydes nicht quantitativ erfolgt, weil ein Teil des Osmiums kolloidal in Lösung bleibt und sich trotz wiederholter Fällung der Analyse entzieht. Dagegen fanden wir, daß sich das Osmiumselenid durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf  $750^\circ$  leicht und quantitativ zersetzen läßt. Das Selen tritt größtenteils als Selenwasserstoff aus, doch entstehen daraus sekundär auch kleinere Mengen freien Selens. Man läßt im Wasserstoff erkalten, verdrängt diesen durch  $\text{CO}_2$  und wägt das Metall.

$\text{OsSe}_2$ . Ber. Os 54.53. Gef. Os 54.55, 54.61.

Ein höheres Selenid, in Analogie zu den beständigen höheren Oxyden  $\text{OsO}_3$  und  $\text{OsO}_4$ , haben wir trotz längerer Einwirkungsdauer nicht finden können. Osmiumdiselenid,  $\text{OsSe}_2$ , ist hellgrau und krystallin. Es wird von konz.  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.3$ ) langsam, schnell dagegen von rauchender ( $d = 1.53$ ) und von Königswasser in der Wärme gelöst, während die anderen Mineralsäuren, sowie Alkalien es unverändert lassen.

#### Osmiumditellurid, $\text{OsTe}_2$ .

Thomassen (l. c.) untersuchte in Analogie zum Diselenid röntgenanalytisch das aus den Komponenten erhaltene Ditellurid, welches nach der gleichen Angabe zwischen  $500^\circ$  und  $600^\circ$  schmelzen soll. Analytische Belege führt er auch dafür nicht an. Osmiumtellurid stellten wir aus Metall und überschüssigem Tellur dar. Die Analyse erfolgte wie bei dem Selenid durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Das Tellur wird als solches abgespalten und kondensiert sich an den kälteren Teilen des Rohres.

$\text{OsTe}_2$ . Ber. Os 42.81. Gef. Os 42.91, 42.86.

Das Osmiumditellurid ist grauschwarz und undeutlich krystallin. Rauchende  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.53$ ) greift es selbst in der Siedehitze nicht an. Verdünnt man jedoch die Säure, so tritt stürmische Lösung ein. Es liegt hier wohl Passivierung vor. Noch 0.5-n.  $\text{HNO}_3$  löst in der Wärme langsam, während andere Mineralsäuren, sowie Alkalien es unverändert lassen. Wie eigene Versuche zeigten, schmilzt aber Osmiumditellurid keineswegs zwischen  $500^\circ$  und  $600^\circ$ , sondern es handelt sich hier, wie bei dem Rutheniumditellurid, ohne Zweifel wieder um ein eutektisches Gemenge von Ditellurid und Metall.

#### Osmiumdisulfid, $\text{OsS}_2$ .

Osmiumdisulfid ist bisher nur auf nassem Wege dargestellt worden. Das Gemisch des Metalls mit überschüssigem Schwefel wurde von uns im evakuierten Röhrchen auf Temperaturen wenig oberhalb  $600^\circ$  erhitzt und in beschriebener Weise zur Analyse vorbereitet, die durch Zersetzen des Sulfides im Wasserstoffstrom bei  $750^\circ$  erfolgte. Der Schwefel wird quantitativ als Schwefelwasserstoff abgespalten.

$\text{OsS}_2$ . Ber. Os 74.92. Gef. Os 74.85, 74.77, 74.95.

<sup>12)</sup> O. Ruff u. F. Bornemann, Ztschr. anorgan. Chem. **65**, 429 [1910].

Höher sulfurierte Produkte konnten durch Nachbehandlung bei 300–400° bis zu 144 Stdn. Dauer nicht erhalten werden. Das Osmiumdisulfid ist grauschwarz, beständig gegen verd. und konz. Mineralsäuren. Rauchende  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.53$ ) oxydiert sehr langsam, auch Königswasser zersetzt nur allmählich.

#### Palladiumdiselenid, $\text{PdSe}_2$ .

F. Rössler<sup>13)</sup> erhielt beim Zusammenschmelzen eines selenhaltigen Palladiummetall-Schlammes eine Verbindung  $\text{PdSe}$ , während Thomassen (l. c.) erfolglos versuchte, ein Diselenid zu synthetisieren. Das Palladiumdiselenid stellten wir wieder aus  $\text{PdCl}_2$  und überschüssigem Selen bei wenig oberhalb 600° dar. Die Analyse kann aber nicht durch Oxydation im Sauerstoffstrom erfolgen, da das Selenid nach einigem Verlust an Selen unter Bildung selenhaltiger Metallkügelchen zusammenschmilzt, die ihren Selen-Gehalt selbst bei Temperaturen oberhalb 1000° und langer Versuchs-Dauer hartnäckig zurückhalten, ebenso beim Erhitzen in Wasserstoff. Leicht und quantitativ aber läßt sich das Selenid durch schwaches Erwärmen im Chlorstrom zersetzen. Das Selen destilliert als Tetrachlorid ab, das zurückbleibende Palladiumchlorür wird im Wasserstoff-Strom zu Metall reduziert.

$\text{PdSe}_2$ . Ber. Pd 40.25. Gef. Pd 40.28, 40.45.

Palladiumdiselenid ist olivgrau, unter dem Mikroskop deutlich als hexagonal 3-zählig erkennbar. Somit gehört es dem Typus des Cadmiumjodids an, dem, wie Thomassen (l. c.) zeigte, auch das entsprechende Ditetellurid,  $\text{PdTe}_2$ , angehört. Konz. und rauchende Salpetersäure lösen beim Erwärmen langsam, während andere Mineralsäuren, sowie Alkalien es unverändert lassen. Königswasser löst in der Hitze schnell unter Bildung von  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{SeO}_2$ .

#### Palladiumditellurid, $\text{PdTe}_2$ .

Thomassen (l. c.) beschreibt die Darstellung eines Ditetellurides, das er wieder aus den Komponenten erhielt, welches nach der Röntgen-Analyse Cadmiumjodid-Struktur besitzt, fernerhin die eines Monotellurides mit Nickelarsenid-Struktur, wieder aber ohne analytische Belege. Unsere Darstellung des Palladiumtellurides erfolgte durch Zusammenschmelzen des Chlorides mit überschüssigem Tellur bei 750° und erneuter Nachbehandlung mit überschüssigem Tellur im evakuierten Röhrchen bei 700°. Die Analyse erfolgte durch Zersetzen im Chlorstrom.

$\text{PdTe}_2$ . Ber. Pd 29.50. Gef. Pd 29.63, 29.54.

Das Palladiumditellurid ist hell Silberglänzend, krystallin, leicht durch verd., durch konz. und rauchende  $\text{HNO}_3$ , sehr schnell in Königswasser löslich. Während die sonstigen Mineralsäuren und Alkalien ohne Einfluß sind, wird es beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure langsam unter Bildung von  $\text{PdSO}_4$  gelöst.

#### Palladiumdisulfid, $\text{PdS}_2$ , und Palladiummonosulfid, $\text{PdS}$ .

Über die (meist auf nassem Wege dargestellten) Sulfide des Palladiums existieren die mannigfaltigsten Angaben; so bildet sich das Palladium-

<sup>13)</sup> F. Rössler, Ztschr. anorgan. Chem. **9**, 59 [1895].

disulfid nach R. Schneider<sup>14)</sup> durch Zersetzen des Natrium-sulfopalladats mit Salzsäure. Das  $\text{PdS}_2$  geht bei mäßigem Erwärmen in  $\text{PdS}$ , dieses nach gleicher Angabe bei gesteigerter Hitze in  $\text{Pd}_2\text{S}$  (?) über. Das letztere gibt selbst beim Glühen vor dem Gebläse, wobei es schmilzt, den Schwefel nicht vollständig ab.

Infolge der leichten Reaktionsfähigkeit des Palladiums erhitzten wir das Gemisch seines Chlorides mit überschüssigem Schwefel im evakuierten Röhrchen auf nur  $450^\circ$ . Eine Analyse im Sauerstoffstrom durch Oxydation ist nicht durchführbar, da das Sulfid nach anfänglichem Schwefel-Verlust plötzlich anfängt zu sintern und zu schmelzen, und nun eine beträchtliche Menge Schwefel hartnäckig zurückhält — eine Erscheinung, wie wir sie bereits bei den Seleniden beschrieben, und wie sie schon früher von R. Schneider (l. c.) an den Sulfiden festgestellt war.

Zur Analyse wurde daher der nasse Weg durch Lösen des Sulfides in „umgekehrtem“ Königswasser gewählt (3 Tle.  $\text{HNO}_3$  + 1 Tl.  $\text{HCl}$ ). Die gebildete  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird nach dem Vertreiben der  $\text{HNO}_3$  in bekannter Weise als  $\text{BaSO}_4$  gefällt und bestimmt.

$\text{PdS}_2$ . Ber. S 37.54. Gef. S 37.66, 37.51.

Erhitzte man aber das Gemisch des Chlorides mit Schwefel auf Temperaturen wenig oberhalb  $500^\circ$ , so erhielt man zwar ein äußerlich völlig gleiches Produkt, doch zeigte sich beim Lösen in Königswasser, daß wohl der größte Anteil auch hier gelöst wurde, doch in kleiner Menge ein hellsilberglänzendes Pulver zurückblieb, das sich selbst nach längerem Kochen in Königswasser nicht mehr löste. Je mehr nun die Reaktions-Temperatur gesteigert wurde, umso größer wurde der Anteil der hellsilberglänzenden Substanz. Oberhalb  $600^\circ$  bestanden die erhaltenen Produkte ausschließlich aus diesen Kryställchen. Ihre Analyse geschah durch Schmelz-aufschluß mit  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Bestimmen des gebildeten Sulfats in bekannter Weise als  $\text{BaSO}_4$ . Die Analyse eines solchen Produktes ergab 25% S, ein Wert, der dem Monosulfid  $\text{PdS}$  mit 23.11% S nahe kommt. Der Mehrgehalt des Schwefels ist dadurch verständlich, daß die Darstellung unter Anwendung von Schwefel-Überschuß erfolgte, also das primär bei dieser höheren Temperatur gebildete Monosulfid beim Abkühlen teilweise in Disulfid überging. Um ein disulfid-freies Produkt zu erhalten, wurde das Reaktionsprodukt vor der Analyse mit Königswasser behandelt, welches — wie bereits beschrieben — das hellsilberglänzende Produkt völlig unverändert läßt.

$\text{PdS}$ . Ber. S 23.11. Gef. S 23.38, 23.15.

Es gelingt also beim Palladium, durch Reaktion unterhalb  $500^\circ$  das Disulfid darzustellen, während oberhalb  $600^\circ$  nur das Monosulfid verbleibt. Diese Beobachtungen decken sich bis hierher mit den von R. Schneider (l. c.) gemachten Erfahrungen.

Palladiumdisulfid ist schwarzgrau, nur in Königswasser leicht löslich, während die übrigen Mineralsäuren es unverändert lassen. Das Palladiummonosulfid,  $\text{PdS}$ , ist hellsilberglänzend, wohlkrystallisiert. Unter dem Mikroskop läßt sich deutlich der Nickelarsenid-Typus erkennen, wie es Thomassen (l. c.) röntgenanalytisch für das Palladiummonotellurid fand.

<sup>14)</sup> R. Schneider, Pogg. Ann. **141**, 526 [1869], **148**, 629 [1870].

Platindiselenid,  $\text{PtSe}_2$ .

Thomassen (l. c.) beschreibt ein Diselenid aus den Komponenten ohne analytische Unterlagen. Zur Darstellung des Platinselenides wurde von uns  $\text{PtCl}_4$  mit überschüssigem Selen zunächst im  $\text{CO}_2$ -Strom bei etwa  $500^\circ$  zur Reaktion gebracht, dann erneut mit überschüssigem Selen im evakuierten Röhrchen nachbehandelt.

Die Analyse erfolgte wieder durch Oxydation im Sauerstoffstrom.

$\text{PtSe}_2$ . Ber. Pt 55.21. Gef. Pt 55.10, 55.28.

Platindiselenid ist grauschwarz und wird von den Mineralsäuren nicht angegriffen, während Königswasser nach längerem Einwirken löst.

Platinditellurid,  $\text{PtTe}_2$ .

Ein Ditellurid des Platins beschreibt C. Rössler<sup>15)</sup>, welches er durch Zusammenschmelzen von fein verteiltem Platin mit Tellur erhielt. Wir erhitzten  $\text{PtCl}_4$  mit überschüssigem Tellur im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $750^\circ$  bei anschließender Nachbehandlung mit überschüssigem Tellur im evakuierten Röhrchen bei  $700^\circ$ .

Die Analyse erfolgte durch Zersetzen des Tellurides im Chlorstrom und Reduktion des Chlorides zu Platin.

$\text{PtTe}_2$ . Ber. Pt 43.35. Gef. Pt 43.30, 43.43.

Das Platinditellurid ist hellgrau, silberglänzend, in Mineralsäuren kaum, schnell dagegen in Königswasser löslich.

Platindisulfid,  $\text{PtS}_2$ , und Platinmonosulfid,  $\text{PtS}$ .

Von den zahlreichen, über die Sulfide des Platins erschienenen Veröffentlichungen verdient die Arbeit von W. Biltz und R. Juza<sup>16)</sup> besonderes Interesse. Sie stellten  $\text{PtS}_2$  durch Zusammenschmelzen aus den Komponenten dar und fanden, daß sich durch seinen tensimetrischen Abbau oberhalb  $500^\circ$  nur ein Monosulfid  $\text{PtS}$  als beständige Zwischenstufe mit eigener Tension erkennen läßt.

Unsere gewohnte Darstellung des Platinsulfides aus  $\text{PtCl}_4$  und Schwefel stieß zuerst auf Schwierigkeiten, weil das Gemisch beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen immer explodierte. Diese Explosionen sind durch die lebhaftere Reaktion, vielleicht aber auch durch einen nicht zu vermeidenden geringen Wasser-Gehalt infolge großer Hygroskopizität des Tetrachlorides bedingt. Aus diesem Grunde wurde das Tetrachlorid zunächst im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom zur Reaktion gebracht und nun erst mit überschüssigem Schwefel im evakuierten Röhrchen bei  $600^\circ$  nachbehandelt.

Die Analyse erfolgte durch Oxydation im Sauerstoffstrom.

$\text{PtS}_2$ . Ber. Pt 75.28. Gef. Pt 75.36, 75.24.

Das grauschwarze, mikro-krystalline Pulver ist gegen die bekannten Mineralsäuren, aber auch gegen Königswasser und Alkalien, vollkommen beständig.

$\text{PtCl}_4$  reagiert mit Schwefelwasserstoff bereits bei Temperaturen unterhalb  $100^\circ$  unter Bildung von  $\text{PtS}_2$ , wie berichtet. Bei höheren Temperaturen

<sup>15)</sup> C. Rössler, Ztschr. anorgan. Chem. **15**, 405 [1897].

<sup>16)</sup> W. Biltz u. R. Juza, Ztschr. anorgan. Chem. **190**, 161 [1930].

aber findet wieder Schwefel-Abspaltung statt. So ergab ein bei 630° hergestelltes Produkt einen Gehalt von 84.12 % Pt, während dem PtS 85.90 % Pt entsprechen. Eine Verlängerung der Reaktions-Zeit oder Verreiben des Reaktions-Rückstandes und nochmaliges Erhitzen im H<sub>2</sub>S-Strom bedingte jedoch kein weiteres Steigen des Metall-Gehaltes. Daß die erhaltenen Produkte einen Schwefel-Gehalt von etwas mehr als 1 % über den des Monosulfids PtS hinaus aufweisen, ist dadurch erklärlich, daß PtCl<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>S zunächst unter Bildung von PtS<sub>2</sub> reagiert, das bei 630° dann nur unvollkommen zerfällt in PtS und Schwefel. Doch verläuft dieser Zerfall zeitlich gleichsam asymptotisch, d. h. zunächst erfolgt rasche Schwefel-Abgabe, die sich aber mit Annäherung an die Zusammensetzung des Monosulfids stark verlangsamt.

Schneller gelangt man zum Ziel durch Erhitzen von PtCl<sub>2</sub> bei 630° in H<sub>2</sub>S nach der Gleichung:  $\text{PtCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{PtS} + 2 \text{HCl}$ .

PtS. Ber. Pt 85.90. Gef. Pt 85.87, 85.93.

Das Platinmonosulfid ist ein grauschwarzes, feinkristallines Pulver, auf das Mineralsäuren, Königswasser und Alkalien ohne jede Einwirkung sind. Seine Beständigkeit gegen Königswasser schließt auch die Möglichkeit aus, daß es sich hier um ein Gemisch von PtS<sub>2</sub> mit Platinmetall handelt, da sich letzteres darin löst. Seine Bildung und die des Monoselenids und -tellurids ist um so interessanter, als es L. Wöhler<sup>17)</sup> nicht gelungen ist, beim tensimetrischen Abbau des Dioxydes ein entsprechendes wasser-freies Platinmonoxyd zu erhalten. Dies steht im Einklang mit der allgemeinen Beobachtung, daß eine unbeständige Mittelstufe bei Stoffen geringen Energie-Inhalts, wie Edelmetalloxyde es sind, schon durch Vorgänge wenig energetischer Auswirkung zu beständigen Stufen werden können und umgekehrt. So wird durch Hydratisierung z. B. das Platinmonoxyd beständig, ebenso wie durch Salzbildung, sei es auch nur durch Sulfid-, Selenid- oder Tellurid-Bildung, manche Stoffe auch nur durch Komplex-Bildung u. a., wie es an einer ganzen Reihe von Beispielen von dem einen von uns<sup>18)</sup> früher gezeigt wurde.

Als Gesetzmäßigkeit für die dargestellten Metalloidverbindungen aller 6 Platinmetalle gilt nun allgemein, daß die Beständigkeit gegen chemische Agenzien mit steigendem Atomgewicht des Metalloids abnimmt. Während die Sulfide äußerst beständig sind, werden die Selenide von Königswasser mehr oder weniger langsam angegriffen, die Telluride äußerst leicht von ihnen gelöst.

Iridium nimmt in seinen Verbindungen mit den Elementen der 6. Gruppe des periodischen Systems bei Anwendung von Metalloid-Überschuß einheitlich maximal 3 Atome davon auf. Diese Sechswertigkeit des Iridiums ergibt sich auch aus dem von L. Wöhler und W. Witzmann (l. c.) dargestellten Oxyd IrO<sub>3</sub>, sowie dem von O. Ruff und E. Ascher<sup>19)</sup> gewonnenen Hexafluorid IrF<sub>6</sub>. Als beständigste Zwischenstufe durch Abbau der Reihe IrO<sub>3</sub>, IrS<sub>3</sub>, IrSe<sub>3</sub> und IrTe<sub>3</sub>, oder auch durch direkte Synthese über das Chlorid, erhält man die weitere Reihe IrO<sub>2</sub>, IrS<sub>2</sub>, IrSe<sub>2</sub> und IrTe<sub>2</sub>, in denen das Iridium 4-wertig ist, so daß sie als Salze der H<sub>2</sub>S-Gruppe und des 4-wertigen Iridiumdioxyds aufzufassen sind.

<sup>17)</sup> L. Wöhler, B. **36**, 3476 [1903].

<sup>18)</sup> L. Wöhler u. F. Martin, B. **42**, 4105 [1909].

<sup>19)</sup> O. Ruff u. E. Ascher, Ztschr. anorgan. Chem. **183**, 193 [1929].

Trotz seiner Zugehörigkeit zur Diade Rhodium-Iridium hat sich für das Rhodium die gleiche Aufnahme von 3 Atomen Metalloid auf 1 Atom Metall nicht verwirklichen lassen. Bei dem Sulfid und Selenid erreicht man wenigstens eine Metalloid-Aufnahme von 5 Atomen auf 2 Atome Metall, während das Tellurid gar nur ein solche von 2 Atomen auf 1 Atom Metall zuläßt. Es läßt sich dies vielleicht aus der hohen negativen Belastung des Metall-Moleküls erklären, die im Falle des Rhodiumtellurides bereits über 70 Gew.-% beträgt. E. Zintl und Mitarbeiter<sup>20)</sup> schließen übrigens gelegentlich ihrer intermetallischen Studien bei entsprechenden Natriumverbindungen ähnlich.

Unter der Annahme 2-wertigen Metalloids müßte man in den neuen Verbindungen  $Rh_3S_5$  und  $Rh_3Se_5$  auf 5-wertiges Rhodium schließen, eine Annahme, die trotz der grundsätzlichen Kontinuirlichkeit der Valenz-Betätigung mit Rücksicht auf die sonstige Kenntnis der Rhodiumverbindungen ungewöhnlich erscheint. Im allgemeinen ist das Rhodium in seiner 3-wertigen Form am beständigsten.

Ruthenium zeigt einheitlich die Verbindungsreihe  $RuO_2$ ,  $RuS_2$ ,  $RuSe_2$  und  $RuTe_2$ , in der das Ruthenium als 4-wertiges Metall vorliegt. Das auf nassem Wege gewonnene und mehrfach beschriebene  $RuS_3$  mit 6-wertigem Metall in Analogie zu dem bekannten  $RuO_3$  scheint nach den neuerlichen Untersuchungen von R. Juza und Meyer (l. c.) in Frage gestellt, da ihnen die Darstellung des trocknen Trisulfids nicht gelungen ist. Ohne Zweifel wirkt das Ruthenium daher in den Oxyden  $RuO_3$  und  $RuO_4$  anion-bildend und nicht, wie in den Sulfiden, salz-bildend.

Auch Osmium gibt mit den Metalloiden der Schwefelgruppe analoge Verbindungen, die auf 1 Atom Metall 2 Atome Metalloid gebunden enthalten:  $OsO_2$ ,  $OsS_2$ ,  $OsSe_2$  und  $OsTe_2$ , und ist darin 4-wertig, während es in den bekannten höheren Oxyden  $OsO_3$  und  $OsO_4$  ebenfalls als Anion-Bildner wirkt. In Übereinstimmung damit gehören alle diese Verbindungen der Diade Ru-Os nach den Untersuchungen von Thomassen (l. c.) auch derselben Klasse des gleichen Krystallsystems an: sie sind isomorph.

Das Palladium zeigt ähnliche Gesetzmäßigkeit. Es bildet bei Metalloid-Überschuß die Verbindungen 4-wertigen Metalls:  $(PdO_2)$ ,  $PdS_2$ ,  $PdSe_2$  und  $PdTe_2$ , aber auch — durch Abbau oder direkte Synthese — die Reihe  $PdO$ ,  $PdS$ ,  $PdSe$  und  $PdTe$ , in denen das Palladium in seiner ohne Zweifel beständigsten 2-wertigen Stufe vorliegt.

Auch Platin weist bei Metalloid-Überschuß eine Reihe mit 4-wertigem Metall auf:  $PtO_2$ ,  $PtS_2$ ,  $PtSe_2$  und  $PtTe_2$ , durch Abbau aber oder Synthese auch eine Reihe:  $PtS$ ,  $PtSe$  und  $PtTe$ , in der es 2-wertig ist. Soweit die Verbindungen röntgenographisch untersucht wurden, sind sowohl die Glieder der Direihe wie die der Monoreihe untereinander isomorph.

Vielleicht läßt sich zur einheitlichen Einordnung der Wertigkeiten der ganzen 8. Gruppe die Annahme machen, daß das Metalloid über die beständigste Metallstufe hinaus polysulfid-ähnlich gebunden ist. Als beständigste Stufe darf man auffassen:  $Ir^{IV}$ ,  $Rh^{III}$ ,  $Pd^{II}$ ,  $Pt^{II}$ ,  $Ru^{IV}$  und  $Os^{IV}$ , so daß im  $IrO_2 \cdot O$ ,  $IrS_2 \cdot S$ ,  $IrSe_2 \cdot Se$ ,  $IrTe_2 \cdot Te$  das 3. Atom polysulfid-ähnlich gebunden ist, im  $Rh_2S_3 \cdot S_2$  und  $Rh_2Se_3 \cdot Se_2$  auf zwei Metallatome

<sup>20)</sup> E. Zintl, J. Goubeau u. W. Dullenkopf, Ztschr. physikal. Chem. **154**, 1 ff. [1931].

zwei polysulfid-ähnliche kommen, im  $Rh_2Te_3$ ,  $Te$  zwar nur eines. Auch die Bindung des zweiten Metalloidatoms durch Palladium und Platin — z. B.  $PtS.S$  — wäre als polysulfid-ähnlich aufzufassen und wäre so in voller Analogie mit den drei anderen Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, der Eisengruppe —  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$  —, in ihren pyrit-ähnlichen Disulfiden, z. B.  $CoS.S$ . Beim Ruthenium und Osmium aber würde der Mangel solcher polysulfid-ähnlichen „Salze“ bedingt sein können durch ihre ausgesprochene Neigung zur Anionen-Bildung bei Betätigung der höheren Wertigkeiten, wie sie dadurch nur in den Oxyden sich zeigt, z. B. in  $OsO_3$  und  $OsO_4$ .

In vorstehendem sind nur relativ wenige analytische Zahlen angeführt. Weitere Daten, Einzelheiten zur Darstellung und eine Zusammenfassung der Literatur finden sich ausführlich in der Diplom-Arbeit und Dissertation des einen von uns<sup>21)</sup>.

#### Zusammenfassung.

1. Die Chloride der Platinmetalle bilden beim gemeinsamen Erhitzen mit überschüssigem Schwefel bzw. Selen und Tellur, bzw. beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom, quantitativ folgende wohldefinierte Verbindungen, die an sich, oder doch auf diese Art gewonnen, noch nicht beschrieben sind. Ganz neu sind die im folgenden gesperrt gedruckten Verbindungen.

a) Iridium:  $IrS_3$ ,  $IrS_2$ . Durch thermischen Abbau beider  $IrS$ .  $IrSe_3$ . Durch thermischen Abbau  $IrSe_2$ .  $IrTe_3$ . Durch thermischen Abbau  $IrTe_2$ .

b) Rhodium:  $Rh_2S_3$ ,  $Rh_2Se_3$ ,  $RhTe_2$ .

c) Ruthenium:  $RuS_2$ ,  $RuSe_2$ ,  $RuTe_2$ .

d) Osmium:  $OsS_2$ ,  $OsSe_2$ ,  $OsTe_2$ .

e) Palladium:  $PdS_2$ ,  $PdS$ ,  $PdSe_2$ ,  $PdTe_2$ .

f) Platin:  $PtS_2$ ,  $PtS$ ,  $PtSe_2$ ,  $PtTe_2$ .

2. Durch Abbau-Versuche wird wahrscheinlich, daß zwischen Osmiundisulfid und ebenso Rutheniumdisulfid und Metall keine weitere beständige Zwischenstufe auftritt.

3. Es zeigte sich, daß die Beständigkeit der dargestellten Verbindungen gegen chemischen Angriff mit wachsendem Atomgewicht des Metalloides abnimmt, Schwefelverbindungen also beständiger sind als Selenide, Telluride am leichtesten angegriffen werden.

Chem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.

<sup>21)</sup> H. G. Krall, Darmstadt 1933, Manuskript.