

223. A. Gutbier und M. Rieß: Über Rhodium.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. April 1909.)

Vor einigen Jahren haben A. Gutbier und G. Hofmeier¹⁾ gefunden, daß Hydrazinhydrat auch Rhodiumverbindungen zu Metall reduziert, und diese Beobachtung zur Gewinnung von kolloidalem Rhodium verwertet. Wenig später teilten P. Jannasch und O. v. Mayer²⁾ mit, daß man das verschiedenartige Verhalten von Gold- und Rhodiumverbindungen gegen Hydrazinsalze zur quantitativen Trennung des Goldes vom Rhodium verwenden könne. Analytische Belege für dieses Trennungsverfahren sind aber bis heute noch nicht gegeben worden. Wir wollen daher in dieser Mitteilung kurz über einige, die gewichtsanalytische Bestimmung des Rhodiums betreffende Versuche berichten, die im Anschlusse an die von A. Gutbier und G. Hofmeier ausgeführten Arbeiten begounen, dann mit Rücksicht auf die vorläufige Publikation von P. Jannasch und O. v. Mayer abgebrochen wurden und jetzt von uns wieder aufgenommen und beendigt worden sind.

Die analytische Untersuchung erstreckte sich auf zwei Klassen von Rhodiumverbindungen höherer Ordnung, und zwar haben wir von Einlagerungsverbindungen Chloropentamminrhodiumchlorid³⁾, sowie das entsprechende Bromobromid und von Anlagerungsverbindungen einige von den Halogenosalzen benutzt, die A. Gutbier und A. Hüttlinger⁴⁾ kürzlich beschrieben haben. Alle Produkte waren hervorragend rein; die Acidopentamminsalze stammten von Atomgewichtsbestimmungsmaterial, die Halogenosalze noch von der früheren Untersuchung her.

Als Reduktionsmittel wurde Hydrazinsulfat verwendet, und so mußten die Fällungen, da in sauren Lösungen, wie auch P. Jannasch und O. v. Mayer fanden, Reduktion nicht eintritt, bei Gegenwart eines geringen Alkaliüberschusses bewerkstelligt werden. Die Möglichkeit, daß der fein verteilte Niederschlag Alkali adsorbieren könnte, wurde durch unsere Arbeitsweise verhindert.

Wir haben zunächst die teils prächtig metallglänzenden, teils tief-schwarzen, pulverförmigen Niederschläge, die in weiter unten beschriebener Weise aus Lösungen verschiedener Konzentration erhalten

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **71**, 452 [1905].

²⁾ Diese Berichte **38**, 2130 [1905].

³⁾ S. M. Jørgensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **27**, 433 [1883].

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 210 [1908].

werden, untersucht und erneut gefunden, daß die Reduktion bis zu metallischem Rhodium geht¹⁾.

Die sorgfältig ausgewaschenen Niederschläge wurden zentrifugiert²⁾ und im evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Erwärmen beim Trocknen mußte vermieden werden, da metallisches Rhodium, wie demnächst gezeigt werden wird, schon bei relativ geringer Temperaturerhöhung oxydiert wird.

Die Produkte wurden nun mit Hilfe eines kürzlich beschriebenen Apparats³⁾ auf einen etwaigen Sauerstoff- und Wassergehalt untersucht, wobei wir uns mit geringen Modifikationen⁴⁾ des von C. Paal und Conrad Amberger⁵⁾ bei der Untersuchung von Palladium angewandten Verfahrens bedienten, und außerdem auf eventuell vorhandenes Alkali geprüft.

a) Wasserbestimmungen: Sämtliche Niederschläge enthielten Wasser, dessen Gehalt von 0.26 % bei den metallglänzenden Produkten, bis 4.24 % bei den schwarzen Pulvern schwankte. Das Wasser ließ sich bereits bei 105° vollständig entfernen, doch wurden die Bestimmungen bei 260° ausgeführt.

b) Sauerstoffbestimmungen: Alle metallglänzenden Niederschläge waren vollkommen frei von Sauerstoff. Von den fünf untersuchten schwarzen Pulvern enthielten zwei 0.32 bzw. 0.19 % Sauerstoff, der ohne Zweifel erst während des Trocknens der relativ großen Substanzmengen aufgenommen worden war.

c) Alkalibestimmungen: Die untersuchten Produkte, unter den weiter unten beschriebenen Bedingungen gefällt und zur Wägung vorbereitet, waren sämtlich frei von Alkali.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man zweckmäßig die Entstehung der amorphen, schwarzen Pulver vermeidet und für die Bildung von metallisch glänzenden Niederschlägen sorgt. Es gelingt dies leicht, wenn man mit nicht zu stark konzentrierten Lösungen arbeitet. Dann bildet sich vorübergehend das flüssige Hydrosol des Rhodiums, das sich unter Abscheidung der gewünschten Rhodium-Modifikation schnell und vollständig zersetzt.

Wir haben die Bestimmungen in folgender Weise ausgeführt:

I. Einlagerungsverbindungen. — Man löst abgewogene Mengen von Chloropentamminrhodiumchlorid bzw. Bromopentamminrhodiumbromid unter Zugabe von Kalilauge in heißem Wasser, vermischt die klare, fast

¹⁾ Eine ausführliche Schilderung aller Versuche wird die Dissertation von M. Rieß enthalten.

²⁾ Th. W. Richards, diese Berichte **40**, 2771 [1907].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 235 [1909].

⁴⁾ Diese bestanden darin, daß wir mit absolut sauerstofffreiem Kohlendioxyd arbeiteten und das im Wasserstoffstrome erhitzte Metall unter dem reinen Kohlendioxyd abkühlen ließen.

⁵⁾ Diese Berichte **38**, 1388 [1905].

farblose¹⁾ Flüssigkeit mit einer Lösung von unkrystallisiertem Hydrazinsulfat und erhitzt das Reaktionsgemisch im bedeckten Becherglase auf dem siedenden Wasserbade. Das sich fast augenblicklich bildende Rhodiumsol wird schnell zersetzt, indem sich ein prachtvoll metallisch glänzender Niederschlag teils an den Wandungen, teils am Boden des Gefäßes leicht anlegt. Gleichzeitig tritt eine lebhafte Gasentwicklung auf, die von der durch den fein verteilten Niederschlag bewirkten katalytischen Zersetzung des Hydrazins herrührt, bald schwächer wird und schließlich vollständig aufhört²⁾. Nach Beendigung der Gasentwicklung findet man in der Flüssigkeit nicht mehr die geringste Spur von Hydrazin vor, und auch neue Mengen von Hydrazinsulfatlösung, die man zur Prüfung auf quantitative Ausfällung hinzusetzt, sind nach kurzer Zeit und mit großer Geschwindigkeit unter den gleichen Erscheinungen vollständig zersetzt.

Diese lebhafte Gasentwicklung bewirkt gleichzeitig, daß sich der an den Wandungen des Becherglases nur leicht anliegende Niederschlag ablöst und mit am Boden des Gefäßes sammelt. Man kann dies durch zeitweiliges, vorsichtiges Umschwenken des bedeckten Becherglases beschleunigen.

Wenn auf erneuten Zusatz von Hydrazinsulfatlösung zu der immer etwas überschüssiges Alkali enthaltenden Flüssigkeit keine Färbung bezw. Abscheidung mehr eintritt, wird das Reaktionsgemisch zur Zerstörung des etwa vorhandenen festen Rhodiumsols etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Asbesteller im Sieden erhalten.

Man läßt etwas erkalten, gießt die über dem Rhodium stehende klare Flüssigkeit durch ein quantitatives Filter ab und kocht den Niederschlag so oft mit geringen Wassermengen, die man durch dasselbe Filter laufen läßt, aus, bis eine Probe des durch das Filter geflossenen Wassers mit Phenolphthalein auch in der Siedehitze nicht mehr reagiert. Jetzt erst wird der Niederschlag quantitativ auf das Filter übergespült und noch mit heißem Wasser nachgewaschen.

Man trocknet bei 105°, verascht das vom Niederschlage möglichst befreite Filter im gewogenen Rose-Tiegel bezw., was bei einiger Übung ganz schön gelingt, im gewogenen Porzellanschiffchen, glüht erst kurze Zeit an der Luft, dann unter Wasserstoff und schließlich im sauerstofffreien Kohlendioxidstrom, in dem man erkalten läßt. Dies Verfahren wird bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

Filtrat und Waschwässer werden vereinigt, auf ein angemessenes Volumen eingeeengt und auf quantitative Fällung geprüft. Nur in zwei Fällen, die hier nicht berücksichtigt werden, beobachteten wir im Filtrat noch eine Abscheidung von Rhodium.

1. Chloro-pentamin-rhodiumchlorid: 0.1520 g Sbst.: 0.0534 g Rh. — 0.1899 g Sbst.: 0.0663 g Rh. — 0.2224 g Sbst.: 0.0775 g Rh. — 0.3012 g Sbst.: 0.1061 g Rh. — 0.6001 g Sbst.: 0.2113 g Rh. — 0.7574 g Sbst.: 0.2679 g Rh.

¹⁾ S. M. Jörgensen, loc. cit.

²⁾ Diese Erscheinungen werden zurzeit eingehender studiert.

Rh(NH₃)₅Cl₃. Ber. Rh 34.95.

Gef. » 35.13, 34.91, 34.85, 35.22, 35.21, 35.37.

2. Bromo-pentammin-rhodiumbromid: 0.0928 g Sbst.: 0.0224 g Rh. — 0.1213 g Sbst.: 0.0296 g Rh. — 0.1692 g Sbst.: 0.0410 g Rh.

• Rh(NH₃)₅Br₃. Ber. Rh 24.05. Gef. Rh 24.13, 24.40, 24.23.

II. Anlagerungsverbindungen. — Bekanntlich¹⁾ scheiden Alkalilaugen aus Lösungen von Pentahalogenorhodiaten wasserhaltiges Rhodihydroxyd aus, das sich bei gewöhnlicher Temperatur im Überschusse des Fällungsmittels zu einer klaren, gelb gefärbten Flüssigkeit auflöst und aus dieser auf Zusatz von Wasser teilweise wieder ausgefällt wird.

Wir fanden, daß eine solche Abscheidung auch beim Erhitzen der durch überschüssiges Alkali bewirkten Lösungen erfolgt, und daß der entstehende Niederschlag von Alkalilaugen verschiedenster Konzentration nicht wieder aufgenommen wird.

Infolge dessen mußten wir bei den Halogenosalzen den Analysengang wie folgt abändern:

Das Halogenosalz wurde — eventuell unter Zugabe einiger Tropfen der betreffenden Halogenwasserstoffsäure — in heißem Wasser gelöst, die verdünnte, klare Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des zunächst entstehenden Niederschlags versetzt. Die erhaltene, rein gelb gefärbte und klare Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Hydrazinsulfatlösung vermischt, zunächst einige Zeit sich selbst überlassen und dann im siedenden Wasserbade erhitzt. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnende Reduktion vollzieht sich während des Erhitzens vollständig und schnell.

Die weitere Behandlung der Niederschläge erfolgte nach der unter I. angegebenen Weise.

Zur Prüfung des Verfahrens wurden erneut analysiert: Kalium-, Ammonium- und Caesium-pentachlororhodiät, sowie Ammonium-pentabromorhodiät.

1. Kalium-pentachlororhodiät 0.1780 g Sbst.: 0.0488 g Rh. — 0.1823 g Sbst.: 0.0501 g Rh.

K₂RhCl₅, H₂O. Ber. Rh 27.34. Gef. Rh 27.42, 27.48.

2. Ammonium-pentachlororhodiät: 0.1702 g Sbst.: 0.0517 g Rh.

(NH₄)₂RhCl₅, H₂O. Ber. Rh 30.78. Gef. Rh 30.37.

3. Caesium-pentachlororhodiät: 0.1572 g Sbst.: 0.0296 g Rh.

Cs₂RhCl₅, H₂O. Ber. Rh 18.25. Gef. Rh 18.82.

4. Ammonium-pentabromorhodiät: 0.1234 g Sbst.: 0.0247 g Rh

(NH₄)₂RhBr₅. Ber. Rh 19.11. Gef. Rh 20.01.

Diese durch eine gütige Spende der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ermöglichte Untersuchung wird fortgesetzt, da wir ge-

¹⁾ Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, S. 67.

funden haben, daß sich Hydrazin auch zur quantitativen Trennung des Rhodiums von den Halogenen verwenden läßt.

Hrn. J. Saffron, der einige Kontrollanalysen ausgeführt hat, danken wir auch hier für die uns gewährte Unterstützung.

Erlangen, am 21. März 1909.

224. Johannes Scheiber: Über die Einwirkung von Phthalyl-glycylchlorid auf Natrium-acetessigester.

[Mitt. aus dem Institut von E. Beckmann, Labor. für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 6. April 1909.)

Die Verwendung von Aminosäurechloriden zu Synthesen ist neueren Datums und geschah erstmalig durch E. Fischer¹⁾ gelegentlich der Ausarbeitung von Methoden zum Aufbau von Polypeptiden. Wenig später zeigte dann S. Gabriel²⁾, daß man die Phthaliminosäurechloride durch Umsetzung mit Benzol nach Friedel-Crafts in Aminoketone überführen könne. Diese Erfolge legten es nahe, die Einführung von Aminoacyl, direkt oder indirekt, auch in Verbindungen vom Typ des Acetessigesters zu versuchen, denn es war zu hoffen, daß die eventuell entstehenden Aminoketonsäureester durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sein würden. In Gemeinschaft mit P. Lungwitz habe ich deshalb derartige Versuche begonnen und zunächst das am leichtesten erhältliche Aminosäurechlorid, das Phthalylglycylchlorid³⁾, auf Natrium-acetessigester einwirken lassen. Die Umsetzung verlief im erwarteten Sinne unter Bildung von C'-Phthalylglycyl-acetessigester als Hauptprodukt, O-Phthalylglycyl- und Di-phthalylglycyl-acetessigester als Nebenprodukten. Da die Ausbeuten indes sehr zu wünschen übrig lassen, ist die Untersuchung der genannten Verbindungen noch nicht über ihre Charakterisierung hinaus gediehen. Die Mitteilung der bisherigen Ergebnisse geschieht deshalb auch nur zu dem Zwecke, uns ein ungestörtes Weiterarbeiten in der oben ange deuteten Richtung zu sichern.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 3070 [1904]; **38**, 605, 2914 [1905]; **39**, 544 [1906]; über die im Anschluß daran untersuchte Einwirkung von Hippurylchlorid auf Phenole vergl. E. Fischer, ebenda **38**, 2926 [1905]; auf α -Methylindol: E. Fischer und C. Kaas, ebenda **39**, 1276 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 2647 [1907]; **41**, 242, 543, 1127, 2010 [1908].

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte **40**, 2648 [1907]; **41**, 242 [1908].