

pleochroitisch; c dunkelbraun, a und b hellbraun. Auslöschungstiefe auf ∞ P anscheinend 300.

$C_6H_{10}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 24.71. Gef. Pt 24.73, 24.77.

XXI. α -Naphthylammonium-hexabromoplatineat,
 $[C_{10}H_7.NH_3]_2PtBr_6$.

Stark zugespitzte, zahnstocherartige, rote, glänzende Krystalle. Schräge Spaltrisse deuten auf monoklines System. Das gelbrote Pulver ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

$C_{20}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 20.26. Gef. Pt 18.91, 19.01, 19.25.

XXII. β -Naphthylammonium-hexabromoplatineat,
 $[C_{10}H_7.NH_3]_2PtBr_6$.

Prachtvoll glänzende, rötlichgelbe Krystalle. Tafelig und prismatisch; kristallographisch undefinierbar. Liefert beim Verreiben ein gelbes Pulver, das bei 275° noch fest ist.

$C_{20}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 20.26. Gef. Pt 20.31.

Diese Untersuchung ist durch eine gütige Spende der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ermöglicht worden.

Erlangen, im Oktober 1910.

498. A. Gutbier: Über Chlorosalze des Osmiums.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. November 1910)

Von Hexachloro-osmeaten organischer Ammoniumverbindungen sind bisher nur die des Methyl- und Äthylammoniums von L. Wintrebert¹⁾ durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Methyl- bzw. Äthylammonium-osmyloxalat dargestellt worden.

Im Anschluß an die im vorigen Jahre mitgeteilte Arbeit²⁾ habe ich das Studium dieser Verbindungen aufgenommen und durch Hrn. K. Maisch zunächst die Hexachloroosmeate aliphatischer Ammoniumverbindungen systematisch untersuchen lassen.

Chemisch reines, von der Firma W. C. Heraeus in Hanau besonders dargestelltes Osmium wurde in Natrium-hexachloroosmeat³⁾ übergeführt. Aus diesem⁴⁾ gewann man durch Umsetzung mit den

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 28, 122 [1903].

²⁾ Diese Berichte 42, 4239 [1909]. ³⁾ Diese Berichte 42, 4240 [1909].

⁴⁾ Methyl- und Diäthylammonium-hexachloroosmeat auch aus einem rohen, viel $Na_2OsCl_6, 2H_2O$ enthaltenden Präparate des Ammoniumsalzes.

aliphatischen Ammoniumchloriden, die aus den von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Basen frisch dargestellt wurden, die entsprechenden Chlorosalze.

Alle diese Anlagerungsverbindungen sind viel schwerer löslich, als das zu ihrer Bereitung dienende Natriumsalz, und scheiden sich in Gestalt prächtig krystallisierender, gelbroter bis rotbrauner Niederschläge meist augenblicklich oder doch nach kurzer Zeit aus. Sie lassen sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure ohne Schwierigkeit reinigen¹⁾.

Schon die beim schnellen Abkühlen der salzsauren Lösungen erhaltenen reinen Produkte sind größtenteils ausgezeichnet krystallisiert. Ganz hervorragend schöne Krystallisationen werden beim langsamen Erkalten dieser Flüssigkeiten oder beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlaugen gewonnen. Die Hexachloroosmeate besitzen ein weitaus größeres Krystallisationsvermögen, als die entsprechenden Hexachlorosalze des Platins, Palladiums, Iridiums und Rutheniums.

Hr. Professor Dr. H. Lenk hatte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke, die Güte, diese Präparate krystallographisch zu untersuchen und uns die im experimentellen Teile gebrachten Angaben zur Verfügung zu stellen. Messungen einiger besonders gut ausgebildeter Krystalle werden demnächst ausgeführt werden.

Die Chlorosalze sind wasserfrei und an der Luft beständig; sie wurden daher lufttrocken analysiert.

Die Verbindungen lösen sich schon in kaltem Wasser, doch unterliegen die rein wäßrigen Lösungen, wie die der Alkalisalze²⁾, sehr bald weitgehender Zersetzung. Sie lösen sich gut in verdünnter Salzsäure zu recht beständigen Flüssigkeiten und werden größtenteils auch von Alkohol aufgenommen.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von K. Maisch.)

Zur Analyse wurden die Präparate in tarierte Porzellanschiffchen eingewogen und in einer Verbrennungsröhre sehr sorgfältig durch heißen Wasserstoff zersetzt. Man muß bei dieser Operation, besonders zu Beginn, mit außerordentlich großer Vorsicht verfahren, da die Substanzen in dem heißen Gasstrom leicht schmelzen und unfehlbar verspritzen; wenn man die Flamme dem Schiffchen zu früh nähert. Ist der Prozeß richtig geleitet worden, so

¹⁾ Im Folgenden werden nur die umkrystallisierten Präparate berücksichtigt. Betreffs aller Einzelheiten der Untersuchung verweise ich auf die Dissertation meines Mitarbeiters, (K. Maisch. Druckerei von E. Th. Jacob, Erlangen 1909.).

²⁾ Diese Berichte 42, 4240 [1909].

bleibt blättchenförmiges, prachtvoll glänzendes Metall zurück, das man zur Entfernung des Kohlenstoffs im lebhaften Wasserstoffstrom kräftig und direkt erhitzt und schließlich unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd¹⁾ der Abkühlung überläßt. Der ganze Prozeß wurde bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

I. Methylammonium-hexachloroosmeat, $[\text{CH}_3\text{.NH}_2]_2\text{OsCl}_6$.

Bildet rotbraune, durchscheinende Krystalle mit mattem Glasglanze und rauhen Oberflächen. Ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser und in verdünnter Salzsäure; schwer löslich in Alkohol.

Die Krystalle erscheinen zunächst einem nach der c-Achse tafelförmig ausgebildeten, regulären Oktaeder mit untergeordneten, oft unvollkommenen Würfflächen täuschend ähnlich, erweisen sich aber als anisotrop. Sie sind bereits von Dufet²⁾ gemessen worden.

$\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 40.81, N 5.99.
Gef. » 40.50, 41.07, 40.98, » 6.29.

II. Dimethylammonium-hexachloroosmeat, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{OsCl}_6$.

Bei schnellem Abkühlen der salzsauren Lösung wird nur ein regelloses, verfilztes Haufwerk von orangeroten, krystallinischen Nadeln erhalten. Beim langsam erfolgenden Verdunsten scheiden sich sehr gut ausgebildete, gelbrote Krystalle aus. Leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure; schwer löslich in Alkohol.

Glasglänzende und durchscheinende rhombische Prismen ($\infty P, \bar{P}\infty$), die lebhaften Pleochroismus besitzen. $c = c$. Achsenfarben: $c =$ gelbrot; $a =$ schwefelgelb. $a = b$. Achsenebene: $\infty \bar{P}\infty$.

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 38.50. Gef. Os 38.20.

III. Trimethylammonium-hexachloroosmeat, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2\text{OsCl}_6$.

Erst nach mehrwöchentlichem Stehen scheiden sich große, hellgelbrote Krystalle aus. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; schwer löslich in Alkohol.

Die Krystalle sind regulär und scheinen eine Kombination von Oktaeder mit Würfflächen zu sein; allerdings sind alle nach einer Oktaederfläche plattig verzerrt. Sie sind durchsichtig bis durchscheinend und zeigen feuchten Glasglanz und stark hervortretenden zonaren Bau.

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 36.44. Gef. Os 36.46.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 79, 235 und 457 [1909].

²⁾ Bull. Soc. Franc. Min. 26, 48 [1903]. S. a. P. Groth, Chem. Krystallogr. I, 470 und 492.

IV. Äthylammonium-hexachloroosmeat, $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2]_2\text{OsCl}_6$.

Scharlachrote, diamantglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; schwer löslich in Alkohol,

Achsenfarben: $c =$ hellrosa; $b =$ dunkelrot. Negative Doppelbrechung. Die Krystalle sind von Dufet¹⁾ bereits gemessen worden.

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 38.50. Gef. Os 38.55, 38.64.

V. Diäthylammonium-hexachloroosmeat,
 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2\text{OsCl}_6$.

Die salzsaure Lösung liefert beim schnellen Abkühlen ein regelloses Hautwerk von citronen- bis orange gelben, kleinen, faserigen Kryställchen, beim langsamen Eindunsten schöne, große, gelbrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; in Alkohol leichter löslich als die bisher beschriebenen Verbindungen.

Monoklin. Sie zeigen zum Teil abgerundete Kanten und vertiefte Flächen, sind in dünnen Schichten gelb, in dickeren Schichten rot durchscheinend und besitzen lebhaften Glasglanz.

$\text{C}_4\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 34.59. Gef. Os 34.64, 33.90.

VI. Triäthylammonium-hexachloroosmeat,
 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{OsCl}_6$.

Bei schnellem Erkalten orangerote bis goldgelbe, kleine Nadeln; bei langsamem Abkühlen große, rotgelbe, prächtig ausgebildete Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; löslich in heißem Alkohol.

Monoklin. Häufig ist die Kombination $\infty P \infty$, ∞P , $-P$, $m P n$ zu beobachten. Der Achsenaustritt erfolgt auf der Fläche $\infty P \infty$. Die Krystalle sind carminrot durchscheinend und zeigen lebhaften Glasglanz, starke Dispersion und zonaren Aufbau.

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 31.40. Gef. Os 31.73.

VII. *n*-Propylammonium-hexachloroosmeat,
 $[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2]_2\text{OsCl}_6$.

Sehr große, dunkelbraunrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; beträchtlich löslich in Alkohol.

Monoklin. Sie besitzen durch Wachstumserscheinungen hervorgerufene rauhe Flächen, scheinen braunrot durch und zeigen schwachen Glasglanz.

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 36.44. Gef. Os 36.04.

VIII. *i*-Propylammonium-hexachloroosmeat,
 $[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2]_2\text{OsCl}_6$.

Durch schnelles Abkühlen der salzsauren Flüssigkeit werden rote, schimmernde Blättchen, bei langsamem Eindunsten lange, braunrote,

¹⁾ l. c. S. a. P. Groth, l. c., 494.

seidenglänzende, äußerst flache Krystalle erhalten. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

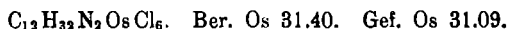
Prismen von rhombischem oder monoklinem Habitus, die durchsichtig bis durchscheinend sind und starken Pleochroismus zeigen. Längsachse = c. In der Richtung der Längsachse ist Parallelstreifung zu beobachten.



IX. Dipropylammonium-hexachloroosmeat,
 $[(C_3H_7)_2NH_2]_2OsCl_6.$

Die salzsaure Lösung scheidet bei schnellem Abkühlen gelbe, durchscheinende, matt glasglänzende Fasern, bei langsamem Erkalten deutlich ausgebildete, rotgelbe Krystalle ab. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

Monokline Prismen. Sie zeigen im Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Nicols schiefe Auslöschung.



X. n-Butylammonium-hexachloroosmeat,
 $[C_4H_9.NH_2]_2OsCl_6.$

Wunderschöne, im auffallenden Lichte charakteristisch braunrote, im durchfallenden Lichte prächtig carminrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

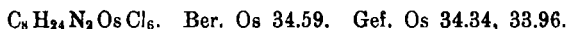
Monoklin. In blättriger Ausbildung und meist zu Krystallskeletten vereinigt. Sie besitzen einen eigentümlichen, feuchten Glasglanz.



XI. i-Butylammonium-hexachloroosmeat,
 $[C_4H_9.NH_2]_2OsCl_6.$

Prächtige, dunkelbraunrote, durchscheinende Krystalle. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

Sie zeigen teils prismatische, teils tafelige Ausbildung, besitzen zonaren Bau und glas-, fast diamantartigen Glanz und sind rhombisch oder monoklin.



XII. Äthylendiammonium-hexachloroosmeat,
 $[C_2H_4:N_2H_6]OsCl_6.$

Dunkelbraunrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; nahezu unlöslich in Alkohol.

Monokline, fast undurchsichtige, hier und da noch kantendurchscheinende Hohlprismen, die lebhaften Glasglanz besitzen.



XIII. Propylendiammonium-hexachloroosmeat,
 $[\text{C}_3\text{H}_6:\text{N}_2\text{H}_6]\text{OsCl}_6$.

Haufwerk von dunkelbraunroten, undurchsichtigen Krystallen. In Wasser und verdünnter Salzsäure leicht löslich; in Alkohol fast unlöslich.

Monoklin; matt glasglänzend. Einige Blättchen zeigten sehr deutliche Achsenbilder.

$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 39.79. Gef. Os 40.14.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung, deren Fortsetzung nach verschiedenen Richtungen in Angriff genommen und teilweise schon fast beendet ist, standen, wie auch hier mit aufrichtigem Danke erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

Erlangen, im Oktober 1910.

499. Wilhelm Steinkopf und Alexander Supan:
 Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. VIII. Mitteilung¹⁾.
 Über α -Nitro-propionsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingeg. am 7. Nov. 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Die Frage nach der Existenzmöglichkeit von α -Nitro-carbonsäuren ist im Prinzip durch die vor etwa einem Jahre erfolgte Darstellung der Nitro-essigsäure durch den einen von uns²⁾ im bejahenden Sinne gelöst worden. Von Interesse war es, weitere Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen, und da bot sich als erstes Problem die Darstellung der α -Nitro-propionsäure, deren Gewinnung aus mehreren Gründen besonders lohnend erschien: zunächst weil in ihr im Gegensatz zur Nitro-essigsäure eine sekundäre Nitrogruppe vorlag, sodann, weil sich Vergleiche zwischen ihr und der schon bekannten β -Nitro-propionsäure ziehen ließen, und schließlich, weil sie die erste α -Nitro-carbonsäure mit asymmetrischem Kohlenstoffatom vorstellte, von der wir hofften, sie in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen zu können, um dann vergleichende optische Untersuchungen zwischen ihr und der entsprechenden Aminosäure, dem Alanin, anstellen zu können. Wir wollen vorgehend

¹⁾ VII. Mitteilung siehe Journ. f. prakt. Chem. [2] 81, 97 [1910].

²⁾ Steinkopf, diese Berichte 42, 3925 [1909]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 81, 119 [1910].