

X. Pyridinium-hexabromorutheneat,  $[\text{C}_5\text{H}_5:\text{NH}]_2\text{RuBr}_6$ .

Bildet hell blauschwarze, kleine Nadelchen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{RuBr}_6$ . Ber. Ru 13.71. Gef. Ru 13.27.

XI.  $\alpha$ -Picolinium-hexachlororutheneat,  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2):\text{NH}]_2\text{RuCl}_6$ .

Scheidet sich in bronzeglänzenden, kleinen Blättchen ab, die durch seidenähnlichen Glanz ausgezeichnet sind.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{RuCl}_6$ . Ber. Ru 20.22. Gef. Ru 19.26, 19.26.

XII.  $\alpha$ -Picolinium-hexabromorutheneat,  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2):\text{NH}]_2\text{RuBr}_6$ .

Wurde in prächtig glänzenden, blauschwarzen Nadeln gewonnen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{RuBr}_6$ . Ber. Ru 13.22. Gef. Ru 13.81.

Diese Versuche wurden durch eine gütige Spende der Jubiläumstiftung der deutschen Industrie ermöglicht.

Erlangen, im Januar 1911.

### 39. A. Gutbier: Über Hexachloro-osmeate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Januar 1911.)

Da Hexachloroosmeate aromatischer Ammoniumverbindungen bisher noch nicht beschrieben worden waren, habe ich sie im Anschluß an die im vorigen Jahre mitgeteilte Arbeit<sup>1)</sup> durch Hrn. P. Walbinger systematisch untersuchen lassen.

Die Chlorosalze wurden durch Umsetzung der berechneten Mengen von Natrium-hexachloroosmeat, das man aus chemisch reinem, von der Firma W. C. Heraeus in Hanau geliefertem Osmium darstellte<sup>2)</sup>, mit den aromatischen Ammoniumchloriden, die aus den von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Basen frisch bereitet wurden, als prächtig krystallisierende und schön farbige Niederschläge gewonnen. Sie konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure ohne Schwierigkeiten gereinigt werden<sup>3)</sup>.

Die Verbindungen sind größtenteils ausgezeichnet krystallisiert erhalten worden. Hr. Prof. Dr. H. Lenk war wiederum so freundlich, die Präparate krystallographisch zu untersuchen und die im ex-

<sup>1)</sup> B. 43, 3234 [1910].      <sup>2)</sup> B. 42, 4240 [1909].

<sup>3)</sup> Im Folgenden werden nur die umkrystallisierten Präparate berücksichtigt. Betreffs aller Einzelheiten der Untersuchung verweise ich auf die demnächst erscheinende Dissertation meines Mitarbeiters.

perimentellen Teil gebrachten Angaben zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank abstatte.

Die Chlorosalze sind wasserfrei und an der Luft beständig; sie wurden lufttrocken nach der früher beschriebenen Methode<sup>1)</sup> analysiert.

Sie lösen sich schon in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, doch unterliegen die rein wäßrigen Lösungen, wie die der Alkalisalze<sup>2)</sup>, bald weitgehender Zersetzung. Sie lösen sich meist sehr gut in verdünnter Salzsäure zu recht beständigen Flüssigkeiten und werden zum größten Teil auch von Alkohol aufgenommen.

### Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von P. Walbinger.)

#### I. Anilinium-hexachloroosmeat, $[C_6H_5.NH_2]_2 OsCl_6$ .

Bildet glänzende, bräunlichrote, dünne Blättchen, die sich in kaltem Wasser und verdünnter Salzsäure ziemlich leicht, in Alkohol schwer lösen.

Rhombisch. Es sind sowohl sehr stumpfe, als auch sehr steile Pyramiden zu beobachten. Die Krystalle besitzen Glasglanz.

$C_{12}H_{16}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 32.26. Gef. Os 32.05, 32.33.

#### II. Methylanilinium-hexachloroosmeat, $[C_6H_5.NH_2.CH_3]_2 OsCl_6$ .

Prächtig braunrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Alkohol.

Prismatisch ausgebildete, vielfach nach Domenflächen verwachsene Gebilde; aus der Mutterlauge auch monokline, gelbrote Krystalle. Die Krystalle besitzen diamantartigen Glanz und zeigen unter gekreuzten Nicols schiefe Auslöschung (von  $21^\circ$ , im stumpfen Winkel  $\beta$  gemessen), sowie Pleochroismus.  $c$  = gelbrot;  $a$  = braunrot;  $a = b$ .

$C_{14}H_{20}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 30.80. Gef. Os 30.92, 30.57.

#### III. *o*-Toluidinium-hexachloroosmeat, $[C_6H_4(CH_3).NH_2]_2 OsCl_6$ .

Beim schnellen Abkühlen der salzsauren Lösung entsteht ein regellooses Haufwerk orangefarbener verfilzter Nadeln; beim langsamen Verdunsten scheiden sich schöne, große, gelb- bis braunrote Nadeln und Spieße ab, die bisweilen bündelartig verwachsen sind. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

<sup>1)</sup> B. 43, 3235 [1910].

<sup>2)</sup> B. 42, 4240 [1909].

Rhombisch; von stark diamantartigem Glanz. Beobachtet  $OP$  und  $\infty P$ ,  $P\infty$ ,  $P\infty$ . Querabsonderung nach  $OP$ . Stark pleochroitisch.  $c = \text{braunrot}$ ;  $a = \text{gelbrot}$ ;  $a = b$ .

$C_{11}H_{20}N_2OsCl_6$ . Ber. N 4.52. Gef. N 5.17.

IV. *m*-Toluidinium-hexachloroosmeat,  
 $[C_6H_4(CH_3).NH_2]_2OsCl_6$ .

Feine, bräunlichrote Nadelchen, die bisweilen zu dreien oder vieren bündelartig verwachsen sind. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, verhältnismäßig schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

Rhombisch. Viellinge nach P. Terminale Endigungen konnten nicht beobachtet werden. Von mattem Glasglanz und rauher Oberfläche. Schwacher Pleochroismus.  $c = c$ . Achsenfarben:  $c = \text{bräunlichrot}$ ;  $a = \text{bräunlichrot mit gelblichem Ton}$ ;  $a = b$ .

$C_{14}H_{20}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 30.80. Gef. Os 30.75, 30.67.

V. *p*-Toluidinium-hexachloroosmeat,  $[C_6H_4(CH_3).NH_2]_2OsCl_6$ .

Wird in gelblichroten Blättchen erhalten, die in kaltem Wasser und verdünnter Salzsäure verhältnismäßig wenig löslich, von Alkohol erst beim Erwärmen aufgenommen werden.

Rhombische, dünne, unelastische und sehr zerbrechliche Krystalle mit Glasglanz und schwachem Pleochroismus.

$C_{14}H_{20}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 30.80. Gef. Os 30.71, 30.94.

VI. Xylidinium-(1.2.4)-hexachloroosmeat,  
 $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_2]_2OsCl_6$ .

Beim langsamen Verdunsten der salzsauren Lösung werden glänzende, rote, in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol leicht lösliche Nadeln gewonnen.

Monoklin. Verwachsungen nach  $\infty P\infty$ . Besonders stark ausgebildet  $\infty P\infty$ ,  $\infty P\infty$ , daneben auch  $\infty P$ . Unter gekreuzten Nicols Auslöschungsschiefe von  $43^\circ$  (stumpfer Winkel  $\beta$ ). Matter Glasglanz und raue Oberfläche. Pleochroismus kaum merklich. Im durchfallenden Licht gelbrot.

$C_{16}H_{24}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 29.47. Gef. Os 28.87, 29.32.

VII. Xylidinium-(1.3.4)-hexachloroosmeat,  
 $[C_6H_3(CH_2)_2.NH_2]_2OsCl_6$ .

Lange, zahnstocherartige, rubinrote Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol schwer löslich sind.

Rhombische, in Richtung der Längsachse durch Parallelstreifung ausgezeichnete Prismen von Diamantglanz und starkem Pleochroismus.  $c = c$ . Achsenfarben:  $c = \text{intensiv rot}$ ;  $a = \text{gelb mit rötlichem Ton}$ ;  $a = b$ .

$C_{16}H_{24}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 29.47. Gef. Os 29.46, 29.04.

VIII. Xylidinium-(1.4.5)-hexachloroosmeat,  
 $[C_6H_3(CH_3)_3.NH_3]_2OsCl_6$ .

Bildet lange, rote, in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht lösliche Nadeln.

Rhombische Nadeln mit Glasglanz und rauher Oberfläche. Beobachtet  $\infty P \infty$  und  $\infty P \infty$ . Pleochroitisch. Achsenfarben: c = rot; a = b = gelblichrot.

$C_{16}H_{24}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 29.47. Gef. Os 29.37, 29.15.

IX. Pyridinium-hexachloroosmeat,  $[C_5H_5:NH]_2OsCl_6$ .

Rote, in Wasser und verdünnter Salzsäure leicht, in Alkohol schwer lösliche Tafeln.

Rhombisch. **Tafelig** ausgebildet; gute Spaltbarkeit nach OP. Sie zeigen **matten Glasglanz** und scheinen gelblichrot durch.

$C_{10}H_{12}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 33.86. Gef. Os 33.92, 34.17.

X.  $\alpha$ -Picolinium-hexachloroosmeat,  $[C_5H_4(CH_3):NH]_2OsCl_6$ .

Bildet gelblichrote Blättchen. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Alkohol.

Rhombisch, parallel verwachsen und durch Längsstreifung charakterisiert. Die Krystalle besitzen Glasglanz und lassen das Licht mit gelblicher Farbe durch.

$C_{12}H_{16}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 32.26. Gef. Os 32.45.

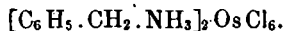
XI. Chinolinium-hexachloroosmeat,  $[C_9H_7:NH]_2OsCl_6$ .

Dünne, gelbrote Nadeln. Verhältnismäßig schwer löslich in kaltem Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

Monoklin. Auslöschungsschiefe von  $18^\circ$ . Die Krystalle sind durch flache Pyramiden und Domen abgestumpft; sie zeigen diamantartigen Glasglanz und schwachen Pleochroismus. Achsenfarben: c = rot; a = gelblich; a = b.

$C_{18}H_{16}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 28.76. Gef. Os 27.94, 28.26, 28.47.

XII. Benzylammonium-hexachloroosmeat,



Beim langsamen Verdunsten der salzsauren Lösung werden dunkel braunrote Täfelchen erhalten, die sich in Wasser und Alkohol verhältnismäßig leicht, in verdünnter Salzsäure recht schwer lösen.

Monoklin; glasglänzend.

$C_{14}H_{20}N_2OsCl_6$ . Ber. Os 30.80. Gef. Os 30.66.

XIII.  $\alpha$ -Naphthylammonium-hexachloroosmeat,



Braunschwarze, zahnstocherartige, sternförmig aggregierte Nadelchen. In Wasser und verdünnter Salzsäure auch in der Wärme sehr schwer, in Alkohol leichter löslich.

Rhombische Krystalle mit Metallglanz und Pleochroismus. Achsenfarben:  $c = \text{rot}$ ;  $a = \text{braunschwarz}$ ;  $a = b$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OsCl}_6$ . Ber. Os 27.60. Gef. Os 27.54.

XIV.  $\beta$ -Naphthylammonium-hexachloroosmeat,  
 $[\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_3]_2\text{OsCl}_6$ .

Bildet bräunlichrote Blättchen, die sich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol auch beim Erhitzen nur schwer lösen.

Rhombisch. Von Prismen mit einem Prismenwinkel von  $118^\circ$  begrenzt. Die Krystalle zeigen matten Glasglanz und Pleochroismus. Achsenfarben:  $c = \text{gelb}$ ;  $a = \text{gelblichrot}$ ;  $a = b$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OsCl}_6$ . Ber. Os 27.60. Gef. Os 27.67.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung standen, wie auch hier mit aufrichtigem Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

Erlangen, im Januar 1911.

40. S. M. Losanitsch: Über die Elektrosynthesen. VI.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. Januar 1911.)

Versuche mit Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Früher wurde gezeigt, daß unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Formaldehyd entsteht, welcher sofort zu aldehydartigen Produkten weiter kondensiert wird<sup>2)</sup>. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion ist der Gegenstand folgender Mitteilung.

Da diese Elektrosynthese äußerst langsam verläuft, wurden vier Elektrisatoren neben einander geschaltet und mit einem und demselben Induktor verbunden. Das entstandene Produkt schlägt sich an den Wänden des Elektrisators als gelbe Masse nieder, und die Menge derselben beträgt nach achttägiger Tätigkeit des Apparats etwa zwei Gramm. Das Reaktionsprodukt besteht aus zwei Teilen, von denen der eine nur in geringer Menge entstehende, flüssig und in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist, während das feste Hauptprodukt nur wasserlöslich ist. Die Trennung wird am besten durch Fällen der konzentrierten wäßrigen Lösung mit Alkohol und Äther

<sup>1)</sup> Auszug aus einer Mitteilung der Serbischen Akademie der Wissenschaften. — Fortsetzung der V. Mitteilung, B. 43, 1871 [1910].

<sup>2)</sup> B. 30, 135 [1897].