

roten Form betrug der Gesamtverlust bei 140° 5.81% (Theorie 6.02% Wasser).

Die Darstellungsweise für die beiden Formen des Kobalti- α -alanins ist derjenigen der entsprechenden Glycinverbindungen analog, so daß auf die für diese angegebene Beschreibung der Darstellung und Reinigung verwiesen werden kann; als Ausgangsmaterialien dienten reines Kahlbaumsches α -Alanin sowie nickelfreies Kobaltsulfat. Aus 25 g Alanin und der aus 25 g $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Kobaltihydroxyd-Paste wurden etwa 8 g rotes und 10 g violettes Salz in reinem Zustande erhalten.

a) Violettes Kobalti- α -alanin¹⁾

krystallisiert in violetten Prismen von höchstens 5 mm Länge; die Lösung in Wasser ist äußerst wenig dissoziiert.

0.1788 g Sbst.: 0.0326 g Co. — 0.1489 g Sbst.: 0.1789 g CO_2 , 0.0739 g H_2O .
 $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$. Ber. Co 18.26, C 33.44, H 5.57.
 Gef. » 18.23, » 32.77, » 5.51.

b) Rotes Kobalti- α -alanin

krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nadeln, die etwas heller sind als die Glycinverbindung.

0.3003 g Sbst.: 0.0546 g Co. — 0.1566 g Sbst.: 0.0284 g Co. — 0.1721 g Sbst.: 0.2111 g CO_2 , 0.0834 g H_2O . — 0.1875 g Sbst.: 21.0 cem N (15°, 751 mm).

$\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$. Ber. Co 18.26, C 33.44, H 5.57, N 13.01.
 Gef. » 18.19, 18.14, » 33.45, » 5.42, » 13.12.

48. H. Ley und K. Ficken: Über innere Komplexsalze des Platins und Chroms.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Leipzig und Münster i. W.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1911.)

Die Auffindung stereoisomerer Kobaltisalze der α -Aminosäuren²⁾ ließ den Wunsch nach der Darstellung von Platin- und Chromsalzen dieser Säuren entstehen, da gerade das Studium der komplexen Platin- und Chrom-Ammoniake (gewöhnlichen Komplexsalze) zahlreiche Isomeriefälle zutage gefördert hat³⁾.

¹⁾ Möglicherweise existiert auch noch ein Hydrat dieses Salzes; Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange.

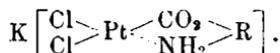
²⁾ Vergl. voranstehende Abhandlung.

³⁾ S. besonders Werner, Lehrbuch der Stereochemie.

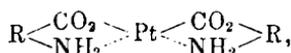
Ogleich es noch nicht mit Sicherheit gelungen ist, isomere innere Komplexsalze dieser Metalle zu erhalten, veröffentlichen wir die gefundenen Resultate doch schon jetzt, da die zu beschreibenden Salze äußerst typische Vertreter der inneren Komplexsalze darstellen; gleichzeitig möchten wir uns die weitere ungestörte Bearbeitung sichern.

Platosalze.

Bei der Einwirkung von α -Aminosäuren (Glycin, Alanin) auf Kaliumplatochlorid entsteht intermediär ein gelbes Salz (a), dessen Anion sich von dem des Kaliumplatochlorids dadurch ableitet, daß 2 Atome Chlor durch den Rest der Aminosäure ($\text{CO}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2$) ersetzt sind:



Bei Überschuß der Aminosäure entsteht das normale, weiße Salz (b):

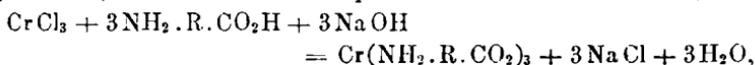


das zufolge seiner Beständigkeit ein typisches inneres Komplexsalz darstellt.

Bei Gegenwart von Ammoniak entsteht unter gewissen Bedingungen aus Kaliumplatinchlorür und Glycin ein kaliumhaltiges, farbloses Salz; ob man es hier mit einem Isomeren der unter a) genannten Verbindung zu tun hat, müssen weitere Versuche lehren.

Chromisalze

der α -Aminosäuren, $\text{Cr}(\text{CO}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2)_3$, wurden auf verschiedenen Wegen erhalten, so aus den beiden isomeren Chromchlorid-hexahydraten, ferner aus Chloro-pentammin-chromchlorid,

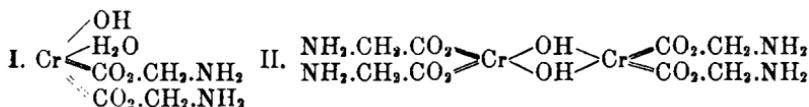


auch aus Chromalaun sind die Salze unter bestimmten Bedingungen erhältlich; sie sind von leuchtend roter Farbe.

Zum Unterschied von den Kobaltisalzen sind die Chromisalze der Aminosäuren weniger beständig; so wird Chromglycin durch konzentrierte Schwefelsäure nach einiger Zeit in Chromisulfat und Glycin gespalten. Dieses Verhalten steht im besten Einklang mit Beobachtungen, die bei den eigentlichen Komplexsalzen dieser Metalle gemacht wurden. Kobalt-hexamminchlorid, $[\text{Co}6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$, ist wesentlich beständiger als Chrom-hexamminchlorid, $[\text{Cr}6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$; verdünnte Lösungen des letzteren Salzes zersetzen sich weitgehend unter Abscheidung von Chromhydroxyd unter Bedingungen, unter welchen das analoge Kobaltsalz noch beständig ist; wieder treffen wir hier

eine weitgehende Analogie zwischen »gewöhnlichen« und »inneren« Komplexsalzen.

Zum Unterschied von dem Kobalt-hexamminchlorid zeigt das feste Chrom-hexamminchlorid einen merklichen Ammoniak-Partialdruck¹⁾; hierdurch erklärt sich die Tatsache, daß Hexammin-chromchlorid beim Liegen über konzentrierter Schwefelsäure allmählich in Chloropentamminsalz übergeht. Auch durch Wasser wird das Chromglycin bei länger dauernder Einwirkung verändert. Dieser Tendenz zur Hydrolyse verdankt jedenfalls bei obiger Reaktion zwischen Chromisalz und Glycin noch ein zweites violettcs Salz seine Entstehung, das entweder als Hydroxo-aquo-Salz I oder als mehrkerniges inneres Komplexsalz II aufgefaßt werden muß²⁾:



Die Resultate der Analyse der Glycinverbindung sprechen mehr für letztere Auffassung.

Eine glatte Überführung des unter b) genannten Salzes in das rote Chromglycin ist bis jetzt nicht gelungen.

Experimentelles.

Platin-glycin. Wird eine Lösung von Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) mit Glykokoll (2 Mol.) gekocht, so färbt sie sich gelb und scheidet das Platinsalz in farblosen Krystallen ab. Durch Einengen der Lösung gewinnt man eine weitere Menge des Salzes; schließlich krystallisiert neben dem weißen noch eine geringe Menge eines gelben Salzes aus, das aber auf diese Weise noch nicht rein erhalten wurde.

0.1513 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 756 mm). — 0.1727 g Sbst.: 0.0980 g Pt.

Pt(C₂H₄O₂N)₂. Ber. Pt 56.88, N 8.16.

Gef. » 56.75, » 8.44.

Bei Anwendung eines Überschusses an Glykokoll entstand fast quantitativ das weiße Glycinplatin; die Lösung wurde dabei beinahe farblos.

¹⁾ Über die Messungen des Ammoniakdrucks bei komplexen Ammoniakaten soll später berichtet werden.

²⁾ Daß auch bei inneren Komplexsalzen mehrkernige Verbindungen zu berücksichtigen sind, wurde schon früher bei Gelegenheit der ersten Mitteilung über die stereoisomeren Kobaltglycine erwähnt (vergl. B. 42, 3894 [1909]).

Platinglycin bildet weiße Krystallblättchen und ist selbst in heißem Wasser schwer löslich, ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz mit schwach gelblicher Farbe; nach einigem Stehen krystallisiert aus der Lösung wieder ein platinhaltiges Salz aus.

Platin- α -alanin aus Kaliumplatinchlorür und überschüssigem Alanin erhalten, bildet stark glänzende, weiße Blättchen, die der Glycinverbindung gleichen.

0.1149 g Subst.: 0.0604 g Pt.

Pt(C₃H₆O₂N)₂. Ber. Pt 52.59. Gef. Pt 52.57.

Kalium-platin-chloro-alanin. Wird Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) in konzentrierter Lösung (1 g K₂PtCl₆, 15 ccm H₂O) am Rückflußkühler mit α -Alanin (ca. 2 Mole) gekocht, so entsteht nach mehrstündigem Erhitzen eine gelbe Lösung. Man filtriert von etwas Platinschwamm und einer geringen Menge weißen Salzes ab und versetzt die warme Lösung mit Alkohol, worauf sich die Verbindung in schönen, gelben Nadeln abscheidet.

0.1045 g Subst.: 0.0518 g Pt. — 0.0647 g Subst.: 0.0321 g Pt. — 0.1537 g Subst.: 0.0764 g Pt. — 0.1928 g Subst.: 0.0953 g Pt. — 0.3022 g Subst.: 9.5 ccm N (16°, 748 mm). — 0.1928 g Subst.: 0.0428 g K₂SO₄.

K(PtC₃H₆O₂N)Cl₂. Ber. Pt 49.63,

N 3.56, K 9.94.

Gef. » 49.57, 49.61, 49.71, 49.40, » 3.65, » 9.96.

Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Durch doppelte Umsetzung entstehen andere Salze, über die später berichtet werden soll. Auch eine analoge Glycin-Verbindung ist erhältlich.

Chromi-glycin.

Wird 1 Mol.-Gew. des grünen oder graublauen Chromchlorids mit 3 Mol.-Gew. Glycin in wäßriger Lösung unter allmählichem Zusatz von 3 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd gekocht, so resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich die größte Menge des violetten Salzes abscheidet. Das erhaltene violette Salz muß noch in der Hitze abfiltriert werden, da sich ihm sonst feine rote Krystalle beimischen, von denen es schwer zu trennen ist. Nach dem Erkalten der Lösung und Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum scheidet sich ein weiterer Teil des violetten Salzes neben größeren roten Krystallen ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen werden die schwereren roten Krystalle von den leichteren violetten durch Schlämmen mit Alkohol getrennt und auf diese Weise beide analysenrein erhalten.

Die Resultate sind bei beiden isomeren Chromchloriden die gleichen, da das graublaue Chlorid beim Kochen in das grüne übergeht.

Zur Darstellung der Salze kann man auch vom Chrom-pent-aminchlorid ausgehen; der Umsatz erfolgt sehr glatt, und zwar in konzentrierter Lösung in der Regel so, daß sich zunächst die roten Krystalle ausscheiden; beim Erkalten und nach längerem Stehen erscheint auch das violette Salz.

Zur Analyse wurden die lufttrocknen Salze verwendet.

a) rotes Salz. 1. aus Chromchlorid:

0.2755 g Sbst.: 0.0720 g Cr_2O_3 . — 0.2401 g Sbst.: 0.0620 g Cr_2O_3 . —
0.4116 g Sbst.: 0.1080 g Cr_2O_3 . — 0.1393 g Sbst.: 17.0 ccm N (16°, 755 mm).
— 0.2367 g Sbst.: 0.2087 g CO_2 , 0.1031 g H_2O .

2. aus Chrompentaminsalz:

0.2689 g Sbst.: 0.0695 g Cr_2O_3 .

$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Cr 17.81, N 14.39, C 24.65, H 4.79.

Gef. » 17.88, 17.68, 17.95, 17.70, » 14.32, » 24.05, » 4.79.

b) violettes Salz; zur Analyse wurden Proben verschiedener Darstellung verwendet:

0.2520 g Sbst.: 0.0851 g Cr_2O_3 . — 0.1113 g Sbst.: 0.0375 g Cr_2O_3 . —
0.4833 g Sbst.: 0.1623 g Cr_2O_3 . — 0.2056 g Sbst.: 0.0693 g Cr_2O_3 . —
0.2354 g Sbst.: 0.0793 g Cr_2O_3 . — 0.1240 g Sbst.: 0.0420 g Cr_2O_3 . —
0.1619 g Sbst.: 17.5 ccm N (20°, 755 mm). — 0.1592 g Sbst.: 17.2 ccm N
(20°, 755 mm). — 0.2674 g Sbst.: 0.2047 CO_2 , 0.1102 g H_2O .

$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2(\text{OH}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Cr 23.04.

N 12.39,

Gef. » 23.12, 23.07, 22.99, 23.08, 23.07, 23.17, » 12.51, 12.50,

Ber. C 21.23, H 4.42.

Gef. » 20.88, » 4.61.

Beide Salze sind in Wasser schwer löslich, ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Bei längerem Kochen mit Wasser geht das rote Salz anscheinend in das violette (basische) Salz über. Beim Schütteln der Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen rote Lösungen, die sich nach einiger Zeit schmutzigviolett und schließlich grün färben unter Bildung von Chromisulfat.

In analoger Weise wurden die entsprechenden Verbindungen des α -Alanins erhalten. Läßt man die Umsetzung von Chromchlorid, Alanin und Natronlauge in konzentrierter Lösung vor sich gehen, so scheidet sich das rote Salz ab, beim Eindampfen wird auch das violette Salz erhalten.

a) rotes Salz.

0.1420 g Sbst.: 0.0343 g Cr_2O_3 . — 0.1458 g Sbst.: 0.0351 g Cr_2O_3 . —
0.1618 g Sbst.: 18.8 ccm N (26°, 756 mm).

$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$. Ber. Cr 16.40, N 13.30.

Gef. » 16.53, 16.48, » 13.28.

b) violettes Salz.

aus Chrompentamminchlorid: 0.0732 g Subst.: 0.0208 g Cr_2O_3 .

» Chromchlorid : 0.2188 » » 0.0624 » »

$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. Ber. Cr 19.77. Gef. Cr 19.45, 19.51.

Die Eigenschaften sind denen der Glycinsalze analog.

Auch andere Aminosäuren, wie Piperido-essigsäure, β -Aminopropionsäure, Asparagin- und Picolinsäure geben charakteristische Platin- und Chromsalze mit innerkomplexem Charakter, über die demnächst berichtet werden soll.

49. E. Wedekind: Über die Verwendung von Magnesiastäbchen an Stelle von Platindrähten bei analytischen Arbeiten.

[Mitteil. aus d. anorgan. Abt. des Chem. Universitätslaboratoriums in Straßburg.]

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

Die fortwährend steigenden Platinpreise zwingen den Chemiker immer mehr, sich nach einem Ersatz für einen Teil der unentbehrlichen Platingerätschaften umzusehen. Da Tiegel, Schalen, Elektroden usw. aus Platin für die meisten Zwecke sich in absehbarer Zeit nicht aus einem anderen Material werden herstellen lassen, handelt es sich zunächst um die Frage, ob sich ein geeigneter Ersatz für den Platindraht und eventuell auch für das Platinblech im analytischen Praktikum ausfindig machen läßt.

Ich habe nun gefunden, daß Magnesiastäbchen von ca. 1 mm Stärke dieselben Dienste leisten wie Platindrähte und obendrein ein größeres Verwendungsgebiet besitzen als letztere. Das Material besteht nicht aus reiner Magnesia, sondern aus derselben Masse, welche zur Herstellung der Träger von Glühstrümpfen dient. Dieses Material ist bekanntlich relativ sehr widerstandsfähig und unterscheidet sich dadurch vorteilhaft von Gerätschaften aus reiner Magnesia, welche nicht nur ziemlich zerbrechlich, sondern vor allem auch sehr empfindlich gegen jeden schroffen Temperaturwechsel sind²⁾. Mit der Magnesiamaße, aus welcher die Glühstrumpfräger hergestellt werden, hatte ich dagegen schon früher für ähnliche Zwecke gute Erfahrungen gemacht³⁾, und es lag daher der Gedanke nahe, diese wohlfeile Kom-

¹⁾ Ob noch ein anderes Hydrat in Frage kommt, soll später untersucht werden.

²⁾ Vergl. E. Wedekind, Ch. Z. 1906, Nr. 29; Gerätschaften aus reiner Magnesia sind auch ziemlich teuer.

³⁾ Vergl. Ph. Ch. 66, 622 [1909].