

Mitteilungen.

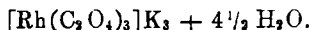
276. A. Werner:

Über Spiegelbild-Isomerie bei Rhodium-Verbindungen II.

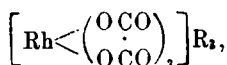
[Experimentell bearbeitet von J. Poupardin.]

(Eingegangen am 22. Mai 1914.)

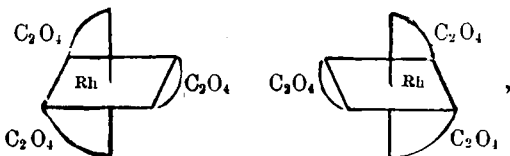
Das Rhodium bildet mit Oxalsäure eine komplexe Rhodium-oxalsäure, deren Salze in ihrer Zusammensetzung den Salzen der blauen Chrom-oxalsäure entsprechen. Das Kaliumsalz hat die Formel:



Die Salze der Rhodium-oxalsäure konnten deshalb ebenfalls folgender Konstitutionsformel:



entsprechen, d. h. innere Komplexsalze sein. War dies der Fall, so muß das komplexe Radikal in folgenden Konfigurationsformeln auftreten:



die im Verhältnis von nicht deckbarem Bild und Spiegelbild zu einander stehen. Die Oxalorhodate sollten in diesem Fall in zwei optisch entgegengesetzt aktiven Isomeren bestehen. Die soeben abgeleitete theoretische Ableitung ist durch das Experiment bestätigt worden.

Die Spaltung gelang mit Hilfe der Strychninsalze, welche einen erheblichen Löslichkeitsunterschied zeigen. Das Drehungsvermögen der rhodium-oxalsauren Salze ist kleiner als dasjenige der chrom-oxalsauren Salze. Für das *d*-Kaliumsalz wurde z. B. $[\alpha]_c = +26.4^\circ$ gefunden. Während sich aber die chromoxalsauren Salze in wäßriger Lösung sehr rasch racemisieren, sind die rhodium-oxalsauren Salze vollständig beständig. Ihre wäßrigen Lösungen können auf dem Wasserbad erwärmt werden, ohne daß sich dabei Racemisierungserscheinungen bemerkbar machen. Auffallend ist die große Rotationsdispersion der Salze, welche noch speziell dadurch charakterisiert ist, daß bei der D-Linie eine Umkehrung der Drehungsrichtung

stattfindet, d. h. die Salze zeigen gleichzeitig ausgesprochene anomale Rotationsdispersion. Das Kaliumsalz der *d*-Säure zeigt z. B. folgende Drehungswerte:

$$[\alpha]_C = -26.4^\circ, \quad [\alpha]_D = 0^\circ, \quad [\alpha]_E = +114.4^\circ.$$

Als bemerkenswert sei noch hervorgehoben, daß sämtliche bis jetzt in aktiven Isomeren erhaltenen Metalloxalsäuren, nämlich diejenigen des Chroms, des Rhodiums und des Kobalts, anormale Dispersion zeigen. Die Salze der aktiven Rhodiumreihe krystallisieren aus Wasser in prachtvoll ausgebildeten, granatroten Krystallen, die leichter löslich sind als die racemischen Salze. Wichtig ist noch, daß die aktiven Formen nebeneinander aus der Lösung des Racemats krystallisieren können, und zwar unter bestimmten Bedingungen in großen, gut ausgebildeten, hemiedrischen Krystallen. Damit ist bewiesen, daß auch bei diesen anorganischen Verbindungen Trennung durch spontane Spaltung möglich ist.

Experimenteller Teil.

Darstellung von racemischem rhodium-oxalsaurem Kalium.

Dieses Salz erhält man am besten aus frisch gefälltem Rhodiumhydroxyd durch Einwirkung von Kaliumbioxalat in konzentrierter siedender Lösung. Zur Darstellung von Rhodiumhydroxyd verwendet man eine 3-prozentige Lösung von Rhodium-Natriumchlorid, die man bei 30–40° tropfenweise mit 10-prozentigem Natriumhydroxyd versetzt, bis der entstandene Niederschlag gelb ist und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert. Das von der Lauge getrennte Rhodiumhydroxyd wird abgezogen und durch 2–3-maliges Aufschlemmen mit Wasser und Absaugen gereinigt. Das rhodium-oxalsaure Kalium wurde aus diesem Rhodiumhydroxyd nach dem von E. Leidié¹⁾ angegebenen Verfahren gewonnen. Die Lösung von rhodium-oxalsaurem Kalium und überschüssigem Kaliumbioxalat dampft man auf dem offenen Wasserbad so lange ein, bis der Überschuß des Kaliumbioxalats auskrystallisiert ist. Ist kein Überschuß von Kaliumbioxalat mehr vorhanden, so ist die Lösung in der Kälte einzudunsten, denn in der Wärme wird ein Gemisch von dunkelgelbem Rhodiumoxalat und unverändertem rhodium-oxalsaurem Kalium erhalten. Das ausgeschiedene Rhodiumoxalat läßt sich durch Kochen mit einem Überschuß von Kaliumoxalat wieder in Kalium-Rhodiumoxalat überführen. Das nach dieser Methode gewonnene Kalium-Rhodiumoxalat krystallisiert mit $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, wie Leidié angegeben hat und wie wir durch die Analyse bestätigen konnten.

¹⁾ E. Leidié, A. ch. [6] 17, 307.

0.1212 g Sbst.: 0.0220 g Rh. — 0.1172 g Sbst.: 0.0211 g Rh. — 0.1004 g Sbst.: 0.0183 g Rh. — 0.1004 g Sbst.: 0.0457 g K₂SO₄. — 0.1060 g Sbst.: 0.0500 g CO₂.

[Rh(C₂O₄)₃]K₃ + 4¹/₂H₂O. Ber. K 20.73, Rh 18.18, C 12.74.
Gef. » 20.42, » 18.17, 18.22, 18.0, » 12.86.

Spaltung von rhodium-oxalsaurem Strychnin in die aktiven Komponenten.

10 g rhodium-oxalsaures Kalium werden in 500 ccm Wasser von 50° aufgelöst und in die Lösung eine siedende Strychninnitratlösung (21 g auf 1000 ccm) eingegossen. Nach 2 — 3-stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Salz abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge des zuerst abgeschiedenen Salzes erhält man durch Eindampfen und Abkühlenlassen abermals Krystalle. Diese Operation setzt man fort, bis etwa 10 Fraktionen erhalten worden sind. Die ersten Fraktionen bestehen aus reinem *d*-Strychninsalz, welches je nach der Schnelligkeit des Absaugens in Nadeln oder Blättchen erhalten wird; die folgenden Fraktionen bestehen aus *d*-Strychninsalz mit wechselnden Mengen von *l*-Salz, denen manchmal Strychninnitrat beigemischt ist. Hierauf folgen Fraktionen des *l*-Strychninsalzes. Verdunstet man die zum Schluß zurückbleibende, stark rot gefärbte Mutterlauge auf ein kleines Volumen, so erhält man noch etwas *l*-Strychninsalz, dem aber *l*-Kaliumsalz beigemischt ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Strychninnitrat etwas schwerer löslich ist als *l*-rhodium-oxalsaures Strychnin und deshalb zum größten Teil zuerst auskrystallisiert, während *l*-rhodium-oxalsaures Kalium in Lösung bleibt. Darauf ist es auch zurückzuführen, daß man bei der Spaltung immer etwas mehr *d*-Strychninsalz als *l*-Strychninsalz erhält.

d-Strychninsalz. 0.1506 g Sbst.: 0.0106 g Rh. — 0.1900 g Sbst.: 0.0040 g H₂O bei 110°.

[Rh(C₂O₄)₃]H₃.Str₃ + 2 H₂O. Ber. Rh 7.31, H₂O 2.55.
Gef. » 7.04, » 2.51.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.1-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temp. 18°.

$\alpha_C = -0.03^\circ$	$[\alpha]_C = -30^\circ$	$[M]_C = -421.74^\circ$
$\alpha_D = -0.025^\circ$	$[\alpha]_D = -25^\circ$	$[M]_D = -351.45^\circ$
$\alpha_{537} = 0^\circ$	—	—
$\alpha_E = +0.0145^\circ$	$[\alpha]_E = +14.5^\circ$	$[M]_E = +203.8^\circ$
$\alpha_F = +0.1023^\circ$	$[\alpha]_F = +102.3^\circ$	$[M]_F = +1438.1^\circ$

l-Strychninsalz. 0.1636 g Sbst.: 0.0110 g Rh. — 0.1945 g Sbst.: 0.0203 g H₂O bei 110°.

$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{H}_3 \cdot \text{Stry}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 6.71, H_2O 10.55.

Gef. » 6.76, » 10.43.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.1-proz. Lösung, Schichtlänge 20 cm, Temp. 18°.

$$\alpha_{\text{C}} = -0.08^\circ, \quad [\alpha]_{\text{C}} = -40^\circ, \quad [\text{M}]_{\text{C}} = -346.4^\circ,$$

$$\alpha_{\text{G}} = -0.33^\circ, \quad [\alpha]_{\text{G}} = -165^\circ, \quad [\text{M}]_{\text{G}} = -1429^\circ,$$

$$\alpha_{\text{E}} = -0.15^\circ, \quad [\alpha]_{\text{E}} = -75^\circ, \quad [\text{M}]_{\text{E}} = -649.50^\circ.$$

Kalium-Salze, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$.

d-Salz.

Zur Darstellung des *d*-Kaliumsalzes wird *d*-rhodium-oxalsaures Strychnin mit der fünffachen Gewichtsmenge Kaliumjodid gemischt und mit Wasser versetzt, bis sämtliches Kaliumjodid in Lösung gegangen ist. Es scheidet sich Strychninjodid aus, welches man abfiltriert, und das Kaliumsalz wird aus der Lösung mit 96-proz. Alkohol ausgefällt, wobei ein gelber, amorpher Niederschlag gewonnen wird, den man in Wasser löst. Beim Einengen der Lösung im Vakuum werden schön ausgebildete, rote Krystalle von *d*-rhodium-oxalsaurem Kalium erhalten.

0.1540 g Sbst.: 0.0313 g Rh. — 0.1540 g Sbst.: 0.0797 g K_2SO_4 . — 0.1392 g Sbst.: 0.0052 g H_2O bei 110°.

$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3, \text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 20.50, K 23.4, H_2O 3.58.

Gef. » 20.30, » 23.2, » 3.89.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.5-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temp. 18°.

$$\alpha_{\text{C}} = -0.132^\circ, \quad [\alpha]_{\text{C}} = -26.4^\circ, \quad [\text{M}]_{\text{C}} = -132.53^\circ,$$

$$\alpha_{\text{D}} = +0.0^\circ, \quad \text{—} \quad \text{—}$$

$$\alpha_{\text{E}} = +0.572^\circ, \quad [\alpha]_{\text{E}} = +114.4^\circ, \quad [\text{M}]_{\text{E}} = +574.28^\circ.$$

l-Salz.

Das *l*-Kaliumsalz wurde aus dem *l*-rhodium-oxalsauren Strychnin in genau derselben Weise gewonnen wie das *d*-Salz aus dem *d*-rhodium-oxalsauren Strychnin. Es wird ebenfalls in roten, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten.

0.1728 g Sbst.: 0.0360 g Rh. — 0.1728 g Sbst.: 0.0913 g K_2SO_4 .

$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3, \text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 20.50, K 23.40.

Gef. » 20.70, » 23.70.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.5-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temp. 18°.

$$\alpha_{\text{C}} = +0.15^\circ, \quad [\alpha]_{\text{C}} = +30^\circ, \quad [\text{M}]_{\text{C}} = +150^\circ,$$

$$\alpha_{\text{D}} = 0^\circ, \quad \text{—} \quad \text{—}$$

$$\alpha_{\text{E}} = -0.62^\circ, \quad [\alpha]_{\text{E}} = -124^\circ, \quad [\text{M}]_{\text{E}} = 622^\circ.$$

Natrium-Salze, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Na}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Die Natriumsalze können in ähnlicher Weise dargestellt werden wie die Kaliumsalze. Die wäßrige Lösung erstarrt beim Verdunsten zu einer kry-

stallinischen Masse, die nur schwer in größeren Krystallen zu erhalten ist. Zu diesem Zwecke setzt man der wäßrigen Lösung täglich einige Tropfen Alkohol zu und läßt sie in einer mit Alkoholdampf gesättigten Atmosphäre stehen. Die kleinen orangefarbenen Krystalle sind hygroskopisch und deshalb in geschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Aus 5.8 g Strychninsalz wurde 1.05 g krystallinisches Natriumsalz erhalten.

d-Salz. 0.0998 g Sbst.: 0.0199 g Rh. — 0.0998 g Sbst.: 0.0407 g Na_2SO_4 .

$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Na}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 20.2, Na 13.50.

Gef. » 20.0, » 13.20.

l-Salz. 0.1009 g Sbst.: 0.0205 g Rh. — 0.1009 g Sbst.: 0.0420 g Na_2SO_4 .

$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Na}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 20.2, Na 13.5.

Gef. » 20.3, » 13.47.

Bestimmung des Drehungsvermögens. *d*-Salz. 0.5-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temp. 18°. $\alpha_{\text{C}} = -0.15^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}} = -30^\circ$, $[\text{M}]_{\text{C}} = -152^\circ$.

l-Salz. 0.5-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temp. 18°. $[\alpha]_{\text{C}} = +0.14^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}} = +28^\circ$, $[\text{M}]_{\text{C}} = 142^\circ$.

Rubidium-Salze, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Rb}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung der Rubidiumsalze erfolgte in derselben Weise wie diejenige der Kalium- und Natriumsalze. Man kann sie aber auch aus den Bariumsulfaten durch Umsetzung mit Rubidiumsulfat gewinnen, wobei allerdings die Trennung von beigemischtem Rubidiumsulfat, durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol, etwas langwierig ist. Bei einem Versuch konnte das Salz erst nach vierzehnmalem Umkrystallisieren frei von Rubidiumsulfat erhalten werden. Die Rubidiumsalze stellen wohlausgebildete, granatrote Krystalle von tetraedrischer Gestalt dar.

d-Salz. 0.0999 g Sbst.: 0.0160 g Rh. — 0.0999 g Sbst.: 0.0626 g Rb_2SO_4 .

$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Rb}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 16.05, Rb 39.97.

Gef. » 16.00, » 40.07.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.5-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temp. 23°. $\alpha_{\text{C}}^{23} = -0.15^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}}^{23} = -30^\circ$, $[\text{M}]_{\text{C}}^{23} = -192^\circ$.

l-Salz. 0.1002 g Sbst.: 0.0160 g Rh. — 0.1002 g Sbst.: 0.0624 g Rb_2SO_4 .

$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Rb}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Rh 16.05, Rb 39.97.

Gef. » 15.96, » 39.95.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.5-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temp. 23°. $\alpha_{\text{C}}^{23} = +0.15^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}}^{23} = +30^\circ$, $[\text{M}]_{\text{C}}^{23} = +192^\circ$.

Barium-Salze, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\text{Ba}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Zur Gewinnung der Bariumsulfate werden 6 g des Strychninsalzes mit einem großen Überschuß (etwa 20 g) von Bariumjodid versetzt

und das Gemisch in 200 ccm Wasser aufgenommen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad unter häufigem Umrühren wird das abgeschiedene Strychniniodid abgezogen. Das letztere wird abermals mit Bariumjodid und siedendem Wasser vermischt und nach Erwärmen abgesaugt. Diese Operation ist so oft zu wiederholen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Aus den vereinigten Filtraten wird das Bariumsalz mit 96-prozentigem Alkohol ausgeschieden und das nach dieser Methode erhaltene amorphe Salz aus siedendem Wasser umkristallisiert. Es fällt dabei gleichzeitig etwas Bariumoxalat aus. Die Bariumsalze kristallisieren in großen, roten Nadeln von starkem Glanze, die in siedendem Wasser löslich, in kaltem dagegen sehr schwer löslich sind. Eine bei 18° gesättigte Lösung gab 0.0124 g Bariumsulfat in 5 ccm Lösung. 1 g wasserfreies Salz gebraucht deshalb bei 18° 246 ccm Wasser zur Lösung. An der Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz, indem sie verwittern, aber bei längerem Stehen an der Luft oder im Exsiccator wird das Gewicht nicht konstant.

d-Salz. 0.0935 g Sbst. (bei 103° bis zum konst. Gewicht getr.): 0.0160 g Rh. — 0.0935 g Sbst.: 0.0545 g BaSO₄.

[Rh(C₂O₄)₃]₂Ba₃ + 3H₂O. Ber. Rh 16.91, Ba 34.33.

Gef. » 17.11, » 34.33.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.5-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temp. 18°. $\alpha_c = -0.12^\circ$, $[\alpha]_c = -24^\circ$, $[M]_c = -275^\circ$.

l-Salz. 0.0744 g Sbst. (bei 105° bis zum konst. Gewicht getr.): 0.0128 g Rh. — 0.0744 g Sbst.: 0.0440 g BaSO₄.

[Rh(C₂O₄)₃]₂Ba₃ + 2H₂O. Ber. Rh 17.1, Ba 34.86.

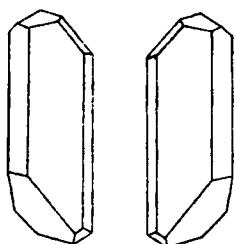
Gef. » 17.2, » 34.80.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.5-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temp. 18°. $\alpha_c = +0.12^\circ$, $[\alpha]_c = +24^\circ$, $[M]_c = +275^\circ$.

Spontane Spaltung des rhodium-oxalsauren Kaliums.

Alle bis jetzt bei anorganischen Verbindungen durchgeführten Spaltungen sind mit Hilfe optisch-aktiver Basen oder optisch-aktiver Säuren durchgeführt worden. Wir haben deshalb schon vor längerer Zeit auch Versuche in Angriff genommen, spontane Spaltungen bei anorganischen Verbindungen zu bewerkstelligen. Es ist dies, wie in einer späteren Mitteilung gezeigt werden soll, zuerst bei Dinitro-diäthylendiaminkobalti-Salzen durchgeführt worden. Auch beim rhodium-oxalsauren Kalium ist eine solche spontane Spaltung möglich gewesen. Um diese durchzuführen, löst man rhodium-oxalsaures Kalium in siedendem Wasser und kühlt dann die vollkommen konzentrierte Lösung des Salzes rasch auf 90° ab. Beim weiteren Abkühlen dieser Lösung auf Zimmertemperatur scheiden sich kleine Krystalle ab, die

teilweise rechts, teilweise links hemiedrisch ausgebildet sind und mechanisch durch Auslesen unter dem Mikroskop von einander getrennt



Linksform
natürl. Größe.

Rechtsform

werden können. Wählt man nun einen *d*- und einen *l*-Kristall aus, gibt diese in die zurückgebliebene Mutterlauge und läßt letztere während mehreren Wochen langsam an einem staubfreien Ort ohne Erschütterung verdunsten, so wachsen diese hemiedrischen Kristalle weiter und zum Schluß erhält man mehrere Zentimeter große Kristalle der entgegengesetzt aktiven Kaliumsalze. Die Kristalle zeigen Rechts- resp. Links-Hemiederflächen, sind triklin und haben granatrote Farbe. Über ihre Gestalt orientieren vorstehende Figuren.

Das Salz der ersten Form dreht in wäßriger Lösung nach links, dasjenige der zweiten nach rechts.

Analytisches.

Zur Alkali- und Rhodiumbestimmung der Kalium-, Natrium- und Rubidiumsalze der Rhodium-oxalsäure wurden die Salze in einem Platinschiffchen im Luft- oder besser im Sauerstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt. Hierauf wurde im Wasserstoffstrom reduziert, um das teilweise oxydierte Rhodium vollständig in Metall überzuführen. Der Inhalt des Schiffchens wurde dann in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und vom abgeschiedenen Rhodium abfiltriert. Das Filtrat gab beim Eindampfen das Alkali als Sulfat. Das Filter mit dem Rhodium wurde verbrannt, der Rückstand im Platinschiffchen durch Wasserstoff reduziert und zum Schluß im Kohlensäurestrom erhitzt. Zur Analyse des Bariumsalzes wurde ähnlich verfahren, nur daß an Stelle der Schwefelsäure zum Auslaugen Salzsäure verwendet wurde; das Barium wurde aus der Lösung mit Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt. Die Wasserbestimmungen konnten nicht durch Erhitzen der Salze auf 105–110° durchgeführt werden, weil die Salze bei dieser Temperatur meistens Wasser zurückbehalten und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Diese Beobachtung hat schon Leidié bei den racemischen Salzen gemacht. Das Wasser wurde infolgedessen durch Verbrennung bestimmt.

Hrn. Dr. F. Klaus, der mich bei den Vorarbeiten zu dieser Untersuchung eifrig unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1914.