

B zeigte den Schmp. 106—107⁰ und besaß dieselbe Zusammensetzung. 0.1172 g Sbst.: 0.0620 g AgBr. — C₈H₈NBr₃. Ber. Br' 22.33. Gef. Br' 22.52.

Erhitzt man irgendeines der vier quartären Bromide am Vakuum, so findet neben einer nicht unbeträchtlichen anderweitigen Zersetzung ein Zerfall in Base und Tribrom-propen statt, die überdestillieren und sich in der Vorlage zum Teil natürlich wieder vereinigen. Zerreibt man schnell mit Äther und isoliert das Bromid, dann liefert es mit Trimethylamin wieder dasselbe Gemisch der quartären Salze, so daß zweifellos beim Überdestillieren eine zum Gleichgewicht führende Isomerisierung des Bromids erfolgt.

**396. W. Manchot und J. König:
Über eine Kohlenoxyd-Verbindung des Rhodiums.**

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 12. September 1925.)

Im Anschluß an unsere Versuche über Kohlenoxyd-Verbindungen von Ruthenium und Osmium haben wir neuerdings das Verhalten des Rhodiums gegen Kohlenoxyd geprüft. Leitet man über wasserhaltiges Rhodiumtrichlorid, RhCl₃ + H₂O, Kohlenoxyd, so fängt es bei 50⁰ an, seine Farbe zu verändern, es wird stahlgrau, und bei 100⁰ beginnen rote Nadeln zu sublimieren, deren Menge bei weiterer Temperatursteigerung rasch zunimmt. Die günstigste Temperatur ist 140⁰. Gegen 300⁰ tritt Zersetzung unter Bildung eines Metallspiegels auf. Das Produkt besteht aus prachtvollen rubinroten Nadeln, welche einen starken bläulichen Dichroismus zeigen. Die Nadeln durchwachsen schließlich das ganze Rohr. Wir haben Nadeln von 3 cm und mehr Länge beobachtet.

Bei Versuchen mit wasserfreiem Rhodiumtrichlorid konnte die Entstehung dieses Produktes auch bei noch höherer Temperatur nicht beobachtet werden.

Die Substanz löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, etwas leichter beim Erwärmen mit orangeroter Farbe. Bei einigem Erhitzen trübt sich die Lösung allmählich unter Abscheidung von schwarzem Rhodiummetall. Die gleiche Zersetzung tritt allmählich auch beim Stehen der Lösung ein. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort geschwärzt. Beim Einwerfen in ein mit Sauerstoff gefülltes, stark erhitztes Reagenrohr verbrennt sie unter Feuer-Erscheinung und Bildung eines glänzenden Metallspiegels. Chlor-kohlenstoff löst bereits in der Kälte leicht. Die Substanz schmilzt bei 125.5⁰ zu einer braunen Flüssigkeit, wobei sich ein Teil bereits vorher mit starker blauer Fluorescenz verflüchtigt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur scheint die Substanz etwas flüchtig zu sein, da sich beim Aufbewahren die Wände des Gefäßes, in denen sie aufbewahrt wird, allmählich dunkel färben, wobei auch Reduktion, begünstigt durch Licht, eine Rolle spielen mag. Vorteilhaft ist es jedenfalls, beim Aufbewahren die Substanz vor Licht zu schützen. Das aus Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig oder Benzol umkrystallisierte Produkt zeigte den gleichen Schmelzpunkt, ebenso Präparate, welche im Kohlenoxyd-Strom unsublimiert waren. Man kann die Verbindung auch im Kohlensäure-Strom unsublimieren. Die Lösung in Eisessig zeigt beim offenen Stehen etwas mehr Neigung zur Zersetzung als bei Anwendung anderer Lösungsmittel, wohl

infolge des Hinzutretens von Wasser. Mit konz. Salpetersäure reagiert die Substanz heftig.

Zur Bestimmung des Rhodiums wurde die Substanz mit einigen Kubikzentimetern konz. Königswasser unter Erwärmen zersetzt, wobei sich die Nadeln zunächst dunkel färben und dann in Lösung gehen. Aus der auf dem Wasserbade eingedampften Lösung wurde das Rhodium nach einer Angabe von Gutbier¹⁾ ausgefällt, indem man 1-proz. Natronlauge zusetzte, 1 Stde. erhitzte und dann mehrmals durch ein Filter dekantierte, schließlich abfiltrierte und mit heißem Wasser auswusch. Der Niederschlag wurde mitsamt dem Filter im Schiffchen verbrannt, der Rückstand mit Wasserstoff bei Rotglut reduziert und im Kohlensäure-Strom abgekühlt. Zur Chlor-Bestimmung kann man die Substanz durch Erwärmen mit Wasser und Alkohol zerlegen. Das abgeschiedene Metall ist aber dann teilweise kolloidal und läßt sich nur schwer durch ein Asbestrohr filtrieren. Besser gelang die Zersetzung durch mehrstündiges Erwärmen mit 1-proz. Natronlauge und Hydrazinsulfat. In diesem Falle ist der Metall-Niederschlag ohne Schwierigkeit filtrierbar. Er wurde weiter, wie bei den Osmiumversuchen angegeben ist, behandelt²⁾.

0.1896 g Sbst.: 0.1032 g Rh. — 0.2059 g Sbst.: 0.1120 g Rh. — 0.1090 g Sbst.: 0.0820 g AgCl. — 0.1626 g Sbst.: 0.1230 g AgCl. — 0.1014 g Sbst.: 0.0767 g AgCl. — 0.2673 g Sbst.: 0.0936 g CO₂. — 0.2355 g Sbst.: 0.0870 g CO₂.

Rh₂Cl₂O, 3CO. Ber. Rh 54.63, Cl 18.83, C 9.55.

Gef. „ 54.43, 54.40, „ 18.6, 18.7, 18.7, „ 9.55, 10.0.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach der Gefrierpunkts-Methode ausgeführt.

0.2113 g Sbst. in 15.841 g Benzol: Δ 0.178⁰.

Ber. Mol.-Gew. 376.7. Gef. Mol.-Gew. 383.7.

Der Zusammensetzung nach ist die Substanz verwandt mit einer Kohlenoxyd-Verbindung des Platins, nämlich der von Schützenberger beschriebenen Verbindung 2 PtCl₂, 3 CO. Die Rhodiumverbindung unterscheidet sich jedoch von der Platinverbindung dadurch, daß zwei Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind. Es liegt also die Kohlenoxyd-Verbindung eines basischen Rhodiumchlorides vor, wie auch die Molekulargewichts-Bestimmung bestätigt. Es entspricht dies der bekannten Neigung des Rhodiums, basische Salze zu bilden. Auffallend ist die stark rote Farbe dieser Kohlenoxyd-Verbindung, durch welche sie sich von den Kohlenoxyd-Verbindungen der anderen Platinmetalle stark unterscheidet. Es betätigt das Rhodium also auch hier die Eigenschaft, wegen der sein Entdecker Wollaston ihm den Namen gab.

Damit wäre für die sämtlichen sechs Metalle der Platingruppe der Nachweis von Kohlenoxyd-Verbindungen erbracht gewesen, wenn nicht bei der weiteren Verfolgung des Gebietes sich herausgestellt hätte, daß die in der Literatur beschriebenen Kohlenoxyd-Verbindungen des Palladiums nicht existieren, sodaß also für letzteres Element der Nachweis von Kohlenoxyd-Verbindungen noch fehlt (vergl. eine folgende Mitteilung).

¹⁾ B. 42, 1437 [1909].

²⁾ B. 58, 230 [1925].