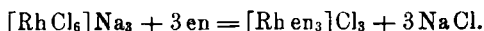


## 154. A. Werner: Über Spiegelbildisomerie bei Rhodium-Verbindungen. I.

(Eingegangen am 1. April 1912.)

Rhodium-ammoniak-salze und Kobalt-ammoniak-salze haben große Ähnlichkeit, worauf ich schon früher<sup>1)</sup> hingewiesen habe. Nur in der Farbe stimmen sie nicht überein, wie schon daraus hervorgeht, daß die Hexammin-kobalti-salze gelb, die Hexammin-rhodium-salze farblos sind. Nachdem nun festgestellt worden war, daß die Triäthylendiamin-kobaltisalze,  $[\text{Coen}_3]\text{X}_3$ , in die durch Molekülasymmetrie II bedingten Spiegelbildisomeren zerlegt werden können, durfte man auf Grund der Ähnlichkeit zwischen Kobalt- und Rhodiumverbindungen erwarten, diese Isomerie bei den Tri-äthylendiamin-rhodium-salzen wiederzufinden. Es wurde deshalb versucht, die Triäthylendiamin-rhodiumsalze, welche bis jetzt nicht bekannt sind, darzustellen. Es hat sich gezeigt, daß man sie durch Einwirkung von Äthylendiamin-monohydrat auf Natrium-rhodium-sesquichlorid,  $[\text{RhCl}_6]\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , gewinnen kann. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Das Chlorid ist nur sehr schwierig vollständig von Chlornatrium zu befreien; besser gelingt die vollkommene Reinigung der Verbindungsreihe mit Hilfe des Jodids.

Die Tri-äthylendiamin-rhodiumsalze sind vollkommen farblos und krystallisieren in der Regel in glasglänzenden, gut ausgebildeten Krystallen.

Zu den Spaltungsversuchen wurde vom Tri-äthylendiamin-rhodiumchlorid ausgegangen, und als Spaltungsmethode kam zuerst diejenige in Anwendung, die bei den Triäthylendiamin-chromsalzen zum Ziele geführt hat, nämlich die Fällungsmethode mit Natriumcampher-nitronat. Sie gibt auch bei den Rhodiumsalzen gute Resultate. Man erhält ein schwerlösliches Camphernitronat, das in der Hauptsache dasjenige von *l*-Tri-äthylendiamin-rhodium ist. In der Lauge befindet sich das leichter lösliche Salz der *d*-Reihe. Aus den Camphernitrouaten lassen sich die Jodide der aktiven Rhodium-Reihen darstellen.

Als zweite Spaltungsmethode wurde die für die Triäthylendiamin-kobaltisalze ausgearbeitete verwendet; sie hat ebenfalls zu guten Ergebnissen geführt. Durch Umsatz des Triäthylendiamin-rhodiumchlorids mit einem Molekül weinsaurem Silber wurde Tri-äthyl-

<sup>1)</sup> B. 39, 1538 [1908].

diamin-rhodium-chlorid-tartrat dargestellt. Aus der wäßrigen Lösung krystallisierte bei geeigneter Konzentration zunächst das *l*-Triäthylendiamin-rhodiumchloridtartrat in glasglänzenden, durchsichtigen Krystallen aus; nachher schied sich das entsprechende *d*-Salt in matten, undurchsichtigen, faserigen Krystallen aus. Aus den Chloridtartraten wurden zunächst die Jodide dargestellt, die sich für die Gewinnung anderer Salze sehr gut eignen. Inbezug auf die Eigenschaften der aktiven Triäthylendiamin-rhodiumsalze ist Folgendes mitzuteilen. Die aktiven Verbindungen sind sehr beständig; ihre wäßrigen Lösungen können eingedampft werden, ohne daß das Drehungsvermögen eine Einbuße erleidet. Auch gegenüber Säuren sind die Verbindungen vollkommen beständig. Recht merkwürdig ist die Erscheinung, daß das Drehungsvermögen der Rhodium-Verbindungen demjenigen der Kobalt- und Chrom-Verbindungen entgegengesetzt ist. Es wird nämlich in einer späteren Mitteilung der Satz eingehend bewiesen werden, daß diejenigen Asymmetrie-Isomeren, welche mit derselben aktiven Säure die schwerer löslichen Salze geben, sich konfiguratv entsprechen. Nun zeigt sich beim Vergleich der schwerlöslichen Salze der Chrom-, Kobalt- und Rhodium-Reihe, daß die Kobalt- und Chromsalze der rechtsdrehenden Reihe, die Rhodiumsalze aber der linksdrehenden angehören. Wir können dies dahin zusammenfassen, daß Rhodium einen entgegengesetzten optischen Drehungsfaktor besitzt wie Kobalt und Chrom. Die Drehungsvermögen der Triäthylendiamin-rhodiumsalze und der entsprechenden Chromsalze haben gleiche Größenordnung, und es muß direkt auffallen, wie nahe sie übereinstimmen. Über die beobachteten spez. Drehungsvermögen gibt folgende Zusammenstellung Aufschluß:

	[Cren <sub>3</sub> ]X <sub>3</sub>		[Rhen <sub>3</sub> ]X <sub>3</sub>	
	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
Jodid [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> . .	+ 60°	– 60°	– 50°	+ 48°
Rhodanat [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> .	+ 78°	– 80°	– 72°	+ 74°

Die Rotationsdispersion ist bei den Rhodiumsalzen klein, so daß sich Bestimmungen des Drehungsvermögens auch in weißem Licht ausführen lassen. Durch diese Untersuchung wird somit der Beweis erbracht, daß auch das Rhodium zur Bildung von spiegelbildisomeren Verbindungen befähigt ist. Gleichzeitig wird die wichtige Tatsache festgestellt, daß die spezielle Natur des Zentralatoms von ausschlaggebender Bedeutung für die Drehungsrichtung der aktiven Verbindungen ist.

## Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Tri-äthylendiamin-rhodiumsalze,  
[Rhens] $X_3$ .

In 45 g Äthylendiamin-monohydrat, die sich in einem Kolben ( $\frac{1}{2}$  l) befinden, werden nach und nach 100 g Natrium-hexachlororhodiä,  $[RhCl_6]Na_3 + 12H_2O$ , eingetragen. Man gibt zuerst etwa 3 g Chlorid zu und erhitzt dann auf freier Flamme unter fortwährendem Schütteln des Kolbens, bis sich das Natrium-rhodium-chlorid vollständig aufgelöst hat, was unter starkem Aufzischen erfolgt. Nun setzt man die übrige Menge des Rhodiumsalzes in kleinen Portionen und unter fortwährendem Schütteln des Kolbens hinzu; die Reaktion erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, ohne daß weiter erhitzt werden muß. Das Reaktionsprodukt besteht aus einer weißen, krystallinischen Masse, die man mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, absaugt und aus etwa 250 ccm Wasser umkrystallisiert. Beim Auflösen bleibt ein wenig einer gallertartigen Masse ungelöst, die man abfiltriert. Die klare, schwach gelblich gefärbte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft und gibt kleine, schwachgelbe, würfelige Krystalle. Ausbeute 50 g. Zur Reinigung krystallisiert man die Krystalle nochmals aus heißem Wasser um, wobei sie vollkommen farblos werden. Trotz des schönen Aussehens ist das so gewonnene Chlorid nicht rein, wie aus den Analysendaten zu schließen ist.

Rhodiumbestimmung im wasserfreien Salz. 0.1531 g Sbst.: 0.0443 g Rh.  
[Rhens] $Cl_3$ . Ber. Rh 26.44. Gef. Rh 28.93.

Ein noch einmal umkrystallisiertes Produkt ergab:

0.1275 g Sbst. (lufttrocken): 0.1342 g AgCl.

[Rhens] $Cl_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. Cl 24.51. Gef. Cl 26.00.

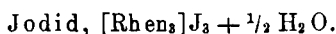
(Das Chlorid enthält, wie spätere Analysen zeigen,  $2\frac{1}{2}H_2O$ ).

Analyse eines 5-mal umkrystallisierten Chlorids: 0.2700 g Sbst.: 0.0320 g  $H_2O$  (bei  $120^\circ$  getrocknet). — 0.1684 g Sbst.: 0.0430 g Rh. — 0.1522 g Sbst.: 0.1592 g AgCl.

[Rhens] $Cl_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  10.36, Rh 23.70, Cl 24.51.  
Gef. » 11.85, » 25.53, » 25.83.

Diese Analysenresultate zeigen, daß auch dieses Chlorid nicht rein war. Beim mehrmaligen Umkrystallisieren wurden prachttvolle, glashelle Würfel erhalten, deren Analyse aber zeigte, daß das Triäthylendiamin-rhodiumchlorid jedenfalls mit Kochsalz isomorph und durch Krystallisation von diesem nicht zu trennen ist. Die Rhodiumbestimmungen ergaben stets, trotzdem im Wasserstoffstrom reduziert und hierauf im Kohlensäurestrom geglüht wurde, zu hohe Werte. Um reines Chlorid zu erhalten, wurde deshalb zunächst das Jodid dargestellt und

dieses durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorid zurückverwandelt.



3 g Chlorid werden auf dem Wasserbade in etwa 15 ccm Wasser gelöst und zur filtrierten Lösung so viel festes Natriumjodid zugesetzt, bis sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag bildet. Ausbeute 3.5 g. Man saugt das Jodid scharf ab und krystallisiert es aus heißem Wasser um. Hierbei werden durchsichtige, rhomboedrische Krystalle erhalten.

0.1630 g Subst. (lufttrocken): 0.0250 g Rh. — 0.1490 g Subst.: 0.0226 g Rh.

$[\text{Rhen}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Rh 15.30. Gef. Rh 15.33, 15.17.

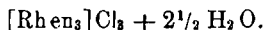
Ein noch einmal aus wäßriger Lösung umgefälltes Präparat von Jodid ergab folgende Analysenresultate:

0.1154 g Subst. (exsiccator trocken): 0.1204 g JAg. — 0.2374 g Subst.: 0.0370 g Rh. — 0.3928 g Subst.: 0.0045 g H<sub>2</sub>O bei 130°.

$[\text{Rhen}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. J 56.61, Rh 15.30, H<sub>2</sub>O 1.33.

Gef. » 56.37, » 15.58, » 1.14.

Tri-äthylendiamin-rhodiumchlorid aus Jodid,



Je 20 g Jodid wurden in etwa 150 ccm warmem Wasser aufgelöst; die filtrierte Lösung wurde mit einem Überschuß von frisch gefälltem Chlorsilber längere Zeit kräftig durchgeschüttelt, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und dann vom Jodsilber abfiltriert. Die klare Lösung, zur Krystallisation eingedampft, lieferte schöne, durchsichtige, würfelförmige Krystalle oder auch kleinere, glänzende Nadelchen. Ausbeute 11 g.

Analyse eines während 3 Tagen im Exsiccator über Chlorcalcium getrockneten Präparats. 0.1277 g Subst.: 0.1312 g AgCl. — 0.1708 g Subst.: 0.0420 g Rh.

$[\text{Rhen}_3]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cl 25.01, Rh 24.20.

Gef. » 25.38, » 24.59.

0.5136 g Subst. (lufttrocken): 0.0564 g H<sub>2</sub>O bei 120°. — 0.1415 g Subst.: 0.1405 g AgCl.

$[\text{Rhen}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cl 24.51, H<sub>2</sub>O 10.36.

Gef. » 20.54, » 10.97.

## 2. Spaltung der Tri-äthylendiamin-rhodium-Reihe mit Hilfe des Campher-nitronats.

5 g Triäthylendiamin-rhodiumchlorid werden in 20 ccm kaltem Wasser aufgelöst und die Lösung mit einer filtrierten Lösung von 4 g Natrium-camphernitronat versetzt. Das schwerlösliche Camphernitronat

scheidet sich nach kurzer Zeit ab; es wird scharf abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Dieses Nitrocamphersulfonat dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der *l*-Salze; aus der Mutterlauge gewinnt man die *d*-Salze.

#### Umwandlung des Campher-nitronats in *l*-Jodid.

0.5 g Camphernitronat werden mit etwa 3 ccm Wasser zu einem flüssigen Brei angerührt und mit nicht zu viel festem Natriumjodid verrieben. Die Menge des Jodnatriums darf nicht zu groß sein, weil sonst Natrium-camphernitronat ausgesalzen wird, welches auch durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther nicht vollständig entfernt werden kann. Den entstandenen Brei versetzt man nun mit etwas Wasser, saugt ihn scharf ab und wäscht ihn gut mit heißem Alkohol und dann mit Äther aus. Das gewonnene Produkt wird hierauf zweimal mit etwas Wasser und Jodnatrium verrieben und abgesaugt. Das entstandene Salz ist rein weiß und stellt ein feines, krystallinisches Pulver dar, welches mit heißem Alkohol gewaschen wird. Es ist optisch aktiv und zwar linksdrehend, wie sich aus folgender Bestimmung ergibt.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung,  $l = 10$  cm, T 19°.

$$\alpha_D = -0.30^\circ, [\alpha]_D = -30^\circ, [M] = -201.9^\circ$$

$$\alpha_C = -0.26^\circ, [\alpha]_C = -26^\circ, [M] = -174.9^\circ$$

Aus der jodnatriumhaltigen Lösung, welche beim Verreiben des Gemenges von  $[\text{Rhen}_2]\text{J}_2$  und Natrium-camphernitronat mit Wasser und Jodnatrium erhalten worden war, schieden sich nach einiger Zeit kleine Mengen eines weißen Salzes aus, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Sie waren stärker aktiv als das obige Salz.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung,  $l = 10$  cm, T 19°.

$$\alpha_D = -0.40^\circ, [\alpha]_D = -40^\circ, [M] = -269.2^\circ$$

Diese Beobachtung ergab, daß das aktive Salz leichter löslich ist, als das racemische und daß dem oben erhaltenen Salz vom Drehwert  $\alpha_D = -0.30^\circ$  noch racemisches beigemischt sein mußte. Dieses Salz wurde deshalb in wenig Wasser aufgelöst mit etwas festem Jodnatrium versetzt, wodurch eine kleine Menge eines weißen Salzes ausgeschieden wurde, welches sich als inaktiv erwies.

Die Lauge dieses Salzes wurde zur Krystallisation eingedampft, sie ergab weiße Nadeln, die sich als stärker aktiv als das ursprüngliche Salz erwiesen.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm, T 19°.

$$\alpha_D = -0.24^\circ, [\alpha]_D = -48^\circ, [M] = -323^\circ$$

Wie spätere Bestimmungen gezeigt haben, bestand dieses Salz aus reinem *l*-Triäthyldiamin-rhodiumjodid. Beim Eindampfen der Lösung des Salzes auf dem Wasserbad hatte somit keine Racemisierung stattgefunden.

Darstellung des *d*-Tri-äthyldiamin-rhodiumjodids aus der Lauge vom Campher-nitronat.

Die ursprüngliche Lauge von der Darstellung des *l*-Triäthyldiamin-rhodium-camphernitronats wurde mit festem Jodnatrium versetzt, wodurch das Jodid als weißes Krystallpulver ausgeschieden wurde. Es wurde in warmem Wasser gelöst und mit Jodnatrium umgefällt; so wurde es in Form schöner, glänzender Blättchen erhalten. Dieses Salz erwies sich als schwach rechtsdrehend.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm,  $T 19^\circ$ .

$$\alpha_D = +0.08^\circ.$$

Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser schied sich zuerst inaktives Jodid aus. Die ursprüngliche, jodnatriumhaltige Mutterlauge, aus der das soeben erwähnte Jodid ausgeschieden worden war, wurde nun auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne eingedampft und mit siedendem Alkohol ausgezogen, um das Natrium-camphernitronat zu entfernen. Der Rückstand wurde in wenig warmem Wasser aufgenommen und die Lösung mit festem Jodnatrium versetzt. Es schied sich ein weißes, krystallinisches Jodid aus, welches abgesaugt und gut mit heißem Alkohol und Äther gewaschen wurde und sich als reines *d*-Jodid erwies.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung,  $l = 10$  cm,  $T 18^\circ$ .

$$\alpha_D = +0.48^\circ, [\alpha]_D = +48^\circ, [M] = +323^\circ.$$

$$\alpha_C = +0.40^\circ, [\alpha]_C = -40^\circ, [M] = +269.2^\circ.$$

### 3. Spaltung der Tri-äthyldiamin-rhodium-Reihe als Chlorid-tartrat.

37 g Triäthyldiamin-rhodiumchlorid werden in etwa 150 ccm warmem Wasser aufgelöst, die Lösung filtriert, mit der 1 Mol. entsprechenden Menge *d*-weinsurem Silber versetzt,  $\frac{1}{4}$  Stunde lang in einem Erlenmeyer-Kolben tüchtig durchgeschüttelt, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann vom Chlorsilber abfiltriert. Die so gewonnene klare Lösung des Chloridtartrats wird bis zur Hälfte auf dem Wasserbad eingedampft und dann mit einigen Kryställchen von  $l$ -[Rh en<sub>3</sub>] $\overset{\text{Cl}}{\underset{d}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6}}$  (von einer früheren Spaltung herrührend) geimpft. Nach etwa einstündigem Stehen hat sich das Chloridtartrat

in durchsichtigen, schön ausgebildeten, würfelförmigen Krystallen ausgeschieden. Es wird abgesaugt und die Mutterlauge weiter eingedampft; sie scheidet ein weißes, amorphes Salz in kugeligen Krusten aus.

Das in Würfeln krystallisierte Salz ist  $l\text{-}[\text{Rh en}_3] \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ d \end{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
das in Krusten ausgeschiedene:  $d\text{-}[\text{Rh en}_3] \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ d \end{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Reinigung krystallisiert man die beiden Chloridtartrate einige Male aus heißem Wasser um.

0.2860 g Sbst.: 0.0456 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $130^\circ$ . — 0.1358 g Sbst.: 0.0344 g  $\text{AgCl}$ .  
— 0.1806 g Sbst.: 0.0336 g Rh.

$l\text{-}[\text{Rh en}_3] \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ d \end{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  16.17, Cl 6.37, Rh 18.49.  
Gef. » 15.94, » 6.26, » 18.60.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm,  $T$   $22^\circ$ .

$$\alpha_D = -0.25^\circ, [\alpha]_D = -50^\circ, [M] = -278.25^\circ.$$

#### Darstellung der $l$ -Salze.

$l$ -Jodid,  $[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Das bei der Spaltung erhaltene, gut krystallisierte Chloridtartrat wird auf folgende Weise in das Jodid, das zur Darstellung der Salze der  $l$ -Reihe gedient hat, übergeführt. Man löst das Chloridtartrat in warmem Wasser auf, filtriert die Lösung und versetzt sie mit Natriumjodid. Das ausgeschiedene, krystallinische Pulver wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und dabei in schönen, glänzenden Würfelchen erhalten, die, an der Luft getrocknet, matt werden.

0.1192 g Sbst.: 0.0182 g Rh. — 0.1356 g Sbst.: 0.1424 g  $\text{AgJ}$ .  
 $[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Rh 15.30, J 56.61.  
Gef. » 15.27, » 56.75.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm,  $T$   $17^\circ$ .

$$\alpha_D = -0.25^\circ, [\alpha]_D = -50^\circ, [M] = -336.5^\circ.$$

$l$ -Chlorid,  $l\text{-}[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

3 g  $l$ -Jodid werden in einem Kölbchen in etwa 30 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber versetzt und damit kräftig durchgeschüttelt, dann auf dem Wasserbade erwärmt, vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert und zur Krystallisation eingedampft. Man erhält schöne, lange, weiße Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft verwittern.

0 1700 g Sbst.: 0.0402 g Rh.

$[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Rh 23.70. Gef. Rh 23.64.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm, T 21°.

$$\alpha_D = -0.40^\circ, [\alpha]_D = -80^\circ, [M] = -347.6^\circ.$$

*l*-Rhodanat,  $[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$ .

2 g *l*-Jodid werden in wenig warmem Wasser gelöst und mit Rhodankalium versetzt. Das Rhodanat, welches als krystallinischer Niederschlag ausfällt, wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es entstehen kleine, würfelige Krystalle. Eine Rhodiumbestimmung zeigte jedoch, daß das erhaltene Salz nicht rein war, denn beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelten sich Joddämpfe, und es wurde zu wenig Rhodium gefunden.

0.1418 g Sbst.: 0.0284 g Rh.

$[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$ . Ber. Rh 22.53. Gef. Rh 20.02.

Das Salz wurde deshalb in Wasser gelöst, noch einmal mit Rhodankalium gefällt und das ausgeschiedene Produkt aus warmem Wasser umkrystallisiert. Neben kleinen, würfeligen Krystallen wurden schöne, große, matte, lanzettförmige Krystalle erhalten. Die letzteren ergaben bei der Analyse:

0.1310 g Sbst.: 0.0292 g Rh. — 0.1020 g Sbst.: 0.1544 g BaSO<sub>4</sub>.

$[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$ . Ber. Rh 22.53, S 21.00.

Gef. » 22.59, » 20.77.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm, T 21°.

$$\alpha_D = -0.36^\circ, [\alpha]_D = -72^\circ, [M] = -329^\circ.$$

Darstellung der *d*-Salze.

Das bei der Spaltung entstehende, leichter lösliche, matte, krustenförmig sich ausscheidende Chloridtartrat kann kaum vollständig rein erhalten werden. Auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren kann es nicht in anderer Form erhalten werden.

0.2527 g Sbst.: 0.0328 g H<sub>2</sub>O bei 120°.

$d\text{-}[\text{Rh en}_3] \text{Cl} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. H<sub>2</sub>O 13.37. Gef. H<sub>2</sub>O 12.97.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm, T 22°.

$$\alpha_D = +0.22^\circ, [\alpha]_D = +44^\circ, [M] = +244.86^\circ.$$

*d*-Jodid,  $d\text{-}[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte in derselben Weise aus dem amorphen Chloridtartrat, wie diejenige des *l*-Jodids aus dem krystallisierten Chloridtartrat; nur wurde bei der fraktionierten Fällung mit Natriumjodid eine ziemlich große Menge vollständig inaktiven Jodids erhalten. Bei den weiteren Fällungen (im ganzen fünf), zeigte die dritte Fällung in  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung ein Drehungsvermögen von  $\alpha_D = 0.10^\circ$ ; die vierte und fünfte Fällung gaben ein Jodid, das einen Drehwert zeigte, welcher mit demjenigen der



entsprechenden *l*-Form übereinstimmte und war somit rein. Aus Wasser wurden kleine Würfelchen erhalten, die an der Luft verwitterten.

0.1021 g Sbst.: 0.1073 g AgJ.

$[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. J 56.61. Gef. J 56.75.

Rhodiumbestimmung im entwässerten, bei 120° getrockneten Produkt.

0.2262 g Sbst.: 0.0352 g Rh.

$[\text{Rh en}_3]\text{J}_3$ . Ber. Rh 15.51. Gef. Rh 15.55.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm, T 17°.

$$\alpha_D = +0.24^\circ, [\alpha]_D = +48^\circ, [M] = +323^\circ.$$

*d*-Chlorid,  $d\text{-}[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Das *d*-Chlorid wurde aus dem entsprechenden Jodid in gleicher Weise gewonnen wie das *l*-Chlorid. Es wird in schönen, langen, weißen Nadeln erhalten. Etwa beigemengtes, würfelförmig kristallisiertes, inaktives Chlorid kann durch Krystallisation getrennt werden.

0.1208 g Sbst.: 0.1194 g AgCl.

$[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cl 24.51. Gef. 24.43.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm, T 21°.

$$\alpha_D = +0.39^\circ, [\alpha]_D = +78^\circ, [M] = +338.9^\circ.$$

*d*-Rhodanat,  $d\text{-}[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$ .

Das *d*-Rhodanat ist in gleicher Weise dargestellt worden, wie das *l*-Rhodanat. Es wird in großen, undurchsichtigen, lanzettförmigen Krystallen erhalten, die in warmem Wasser gut löslich sind.

0.1018 g Sbst.: 0.1568 g BaSO<sub>4</sub>.

$[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$ . Ber. S 21.00. Gef. S 21.13.

Bestimmung des Drehungsvermögens.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung,  $l = 10$  cm, T 20°.

$$\alpha_D = +0.27^\circ, [\alpha]_D = +74^\circ, [M] = +338^\circ.$$

Frl. Dr. H. Kuh, die mich bei vorliegender Untersuchung in bester Weise unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1912.