Hüfner¹⁾ für die Entstehung der Fermente überhaupt ausgesprochen hat, dass die Diastase ein Oxydationsprodukt gewisser Proteinstoffe darstellt. Von welchen Proteinstoffen die Diastase herkommt, darüber vermögen wir zur Zeit noch keine Vermuthung zu hegen. Dass nicht alle Proteinstoffe in gleicher Weise geeignet sind; Diastase zu liefern, geht schon aus der Thatsache hervor, dass die proteinreichsten Getreidesamen bei der Keimung nicht auch am meisten Diastase liefern. Eine vergleichende Untersuchung der Getreidearten auf ihr Vermögen hin, bei der Keimung Diastase zu liefern, könnte hierüber vielleicht Aufklärung bringen.

München, im Juli, Laboratorium der landw. Centralversuchsstation für Bayern.

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

VI. Ueber die Roseorhodiumsalze.

Schon Claus²⁾ hat möglicher Weise einige Roseorhodiumverbindungen unter den Händen gehabt, aber ohne sie als solche zu erkennen. So wahrscheinlich, trotzdem er die Bildungsweise gänzlich verkannte³⁾, das Hydrat, aus dem er durch Zusatz der betreffenden Säuren das Carbonat, das Nitrat und das Sulfat darstellte. Die Nitratlösung dampfte er aber zur Trockne im Wasserbade ein, wo das Roseosalz in Nitratopurpleonitrat übergeht; daher beschreibt er das Salz als wasserfrei: das Nitratonitrat ist in der That wasserfrei, während das Roseosalz 2 Mol. Wasser enthält. Claus giebt an, dass das Sulfat 3 Mol. Wasser enthalte und sich

¹⁾ A. a. O. S. 395.

²⁾ Beitr. zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, S. 88—89.

³⁾ Dies. Journ. (2) 27, 449f.

unverändert auf 180° erhitzen lasse, und mit dieser Angabe stimmen seine Analysen. Das Salz hält aber 5 Mol. Wasser und giebt bei 100° $4\frac{1}{2}$ Mol. ab. Bezüglich dieses Punktes muss ich gestehen, dass mir Claus' Angabe ganz unverstänlich geblieben ist.

Die Existenz der Roseorhodiumverbindungen habe ich in meiner ersten Abhandlung über Rhodiumammoniaksalze¹⁾ bewiesen und namentlich gezeigt, dass sie aus Purpureosalzen durch Kochen mit Natron, theilweise auch mit Ammoniak, sowie auch bei geeigneter Behandlung der Halogeopurpureosalze mit Silberoxyd und Wasser entstehen. In der letztern Weise liefert Chloropurpureorhodiumchlorid in der Kälte das Chloropurpureohydrat, welches jedoch beim Erhitzen auf dem Wasserbade in ein Gemisch von Roseochlorid und Roseohydrat übergeht. Letzteres Gemenge liefert, nach dem Erkalten von neuem mit Silberoxyd behandelt, reines Roseohydrat. Bromopurpureorhodiumbromid liefert mit Silberoxyd und Wasser schon in der Kälte ein Gemenge von Bromopurpureohydrat, Roseobromid und Roseohydrat, aus welchem, wie bei dem Chlorid, reines Roseohydrat gewonnen werden kann. Das Jodojodid giebt nur ganz vorübergehend Jodopurpureohydrat, welches sehr bald, schon in der Kälte, in ein Gemisch von Roseojodid und Roseohydrat übergeht.

Im Folgenden beschreibe ich einzelne, besonders charakteristische Roseorhodiumsalze, deren ganzes Verhalten einerseits dem der Roseokobalt- und Roseochromsalze vollständig entspricht, andererseits die unverkennbarste Aehnlichkeit mit dem der analogen Luteosalze zeigt.

Roseorhodiumnitrat, $(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot 6\text{NO}_3$.

Zur Darstellung versetzt man die conc. Lösung des Roseorhodiumhydrats²⁾, somit vor dem Auswaschen des Chlor-silbers und des Silberoxyds, mit 2 bis 3 Vol. halbverdünnter Salpetersäure, wo sich sogleich ein weisser, prächtig glänzender Niederschlag des Roseonitrats abscheidet, zuerst

¹⁾ Dies. Journ. [2] 27, besonders S. 451, 453—454, 462.

²⁾ Das. S. 462 (3).

mit halbverdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen und an der Luft zu trocknen.¹⁾ Fast schneeweiss, nur mit einem Stich ins Grünlichgelbe. Unter dem Mikroskop fast ausschliesslich quadratische Tafeln. Aus der verdünnten wässrigen Lösung scheidet conc. Salpetersäure das Salz als vier- oder sechsstrahlige Aggregate von Prismen ab, unter Winkeln von annähernd 60° und 120° zusammengewachsen²⁾, doch sind die Prismen selten so lang oder so scharf ausgebildet, wie bei den entsprechenden Roseo- und Luteosalzen von Kobalt und Chrom.

Neben Vitriölöl verliert das Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers, aber bei 100° schnell 2 Mol. Wasser und geht dabei in Nitratopurpureorhodiumnitrat über, durch alle Reactionen als solches nachweisbar. Derselbe Uebergang findet statt bei längerem Aufbewahren des Salzes.

0,5284 Grm. (neben Vitriölöl getr.) verloren bei 100° 0,0240 Grm.

	Rechnung:	Gefunden:
2H ₂ O 36	4,58	4,55

Das Salz löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser (nach Uebergang zu Nitratonitrat sehr schwierig). Die Lösung zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Verdünnte Salpetersäure fällt unverändertes Salz als mikroskopische, quadratische Tafeln. Die Fällung ist nicht ganz vollständig.

Verdünnte Salzsäure fällt nicht; mehrere Volume conc. Salzsäure scheiden Roseochlorid in ziemlich schlecht ausgebildeten oktaëdrischen Krystallen ab.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure scheidet Roseobromid in oktaëdrischen Krystallen ab.

Jodkaliumlösung fällt nicht, aber festes Jodkalium sicherlich vollständig als Roseojodid. Verdünnte Schwefel-

¹⁾ Die salpetersaure Mutterlauge und Waschflüssigkeit wird mit der durch Auswaschen des Chlorsilbers und Silberoxyds erhaltenen Hydratlösung vermischt und mit etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt, wo nach dem Erkalten fast alles vorhandene Rhodium als Nitratopurpureonitrat gewonnen wird.

²⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 30, 6; 31, 49.

säure scheidet sogleich körnigkrystallinisches Nitratsulfat in mikroskopischen Oktaëdern ab.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt sogleich, selbst aus der verdünnten Lösung, sehr kleine Oktaëder von Nitratfluorsilicat.

Alle vorhergehenden Niederschläge sind weiss oder schwach gelblich gefärbt.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sogleich einen schön orangegelben, deutlich krystallinischen Niederschlag von Nitratplatinchlorid (s. unten).

Wasserstoffplatinchlorid, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, liefert einen prächtig seideglänzenden, chamoisgelben Niederschlag von Sulfatplatinchlorid (s. unten).

Wasserstoffgoldchlorid giebt prächtig seideglänzenden, gelben Niederschlag von deutlichen, langen schmalen, schief abgeschnittenen Nadeln.

Natriumquecksilberchlorid erzeugt schneeweissen, seideglänzenden Niederschlag, so reichlich, dass das Ganze erstarrt. Unter dem Mikroskop häufig nach geraden Winkeln gebrochene, zerrissene und oftmals zu Sternen verwachsene Blätter.

Ammoniumoxalat fällt beim Schütteln weissen, krystallinischen Niederschlag von vielerlei Aggregaten, häufig vierstrahligen Sternen, wie es scheint, ausschliesslich aus rechtwinkeligen Formen gebaut.

Zweidrittel gesättigtes Natriumphosphat fällt nicht.

Natriumpyrophosphat erzeugt einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich in überschüssigem Natriumpyrophosphat löst, aber sehr bald sich wieder vollständig als seideglänzende, sechsseitige Tafeln von Natrium-Roseorhodium-Pyrophosphat (s. unten) abscheidet.

Natriumdithionat fällt nicht.

Kaliumchromat liefert einen chromgelben, aus sehr kleinen und dünnen, häufig garbenförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag.

Kaliumdichromat erzeugt zuerst keine Fällung; nach wenigen Augenblicken trübt sich die ganze Flüssigkeit, und beim Schütteln sammelt sich ein recht reichlicher, ziegelbrauner Niederschlag von auch unter dem Mikroskop sehr kleinen und undeutlichen Krystallwarzen.¹⁾

Ferrocyankalium. S. dies. Journ. [2] 30, S. 10.

Ferridcyankalium giebt rothbraunen Niederschlag von augitähnlichen Prismen, mit gelber Farbe durchsichtig, am schönsten in schwach saurer Flüssigkeit. Ueber die Feinheit der Reaction s. dies. Journ. [2] 27, S. 451.

Kobaltidcyankalium und Chromidcyankalium verhalten sich ähnlich. Die Niederschläge sind in Gestalt nicht vom vorhergehenden zu unterscheiden, aber blassgelb gefärbt. Das Kobaltidcyankalium kann sowohl in saurer als neutraler (s. unten), das Chromidcyankalium nur in neutraler Lösung angewandt werden, weil letzteres sich in saurer Lösung sehr bald zersetzt.

Beim Fällen des Nitrats mit Wasserstoffplatinchlorid, Auswaschen zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und Lufttrocknen erhält man das schön orange gelbe, krystallinische Salz, welches wie das Kobaltsalz in unregelmässigen, häufig zu vier verwachsenen Prismen erscheint. Es verliert nichts neben Vitriolöl, bei 100° leicht 2 Mol. Wasser, dann sehr langsam die zwei übrigen und geht dabei in Nitratopurpureorhodiumplatinchlorid über. Denn schüttelt man das so getrocknete Salz mit halbverdünnter Salzsäure, so lange sich dieselbe noch gelb färbt, so geht alles Platin in die Lösung, während weisses Nitratopurpureorhodiumchlorid ungelöst bleibt, welches nach dem Waschen mit Weingeist und

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 23, 236.

Lufttrocknen sich, obwohl nicht sehr leicht, in Wasser löst. Aus der mit 2 Vol. Wasser verdünnten gesättigten Lösung desselben scheidet Natriumdithionat eine vollständige, weisse, seideglänzende Fällung von den charakteristischen X-förmigen Aggregaten des Nitratopurpureodithionats, wo der spitze einspringende Winkel zu 70° — 71° gemessen wurde, während er bei dem Kobaltsalz 72° beträgt. Hiermit ist zugleich bewiesen, dass das in Frage stehende Platinsalz 2NO_3 enthält.

0,5036 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 3 Stunden bei 95° 0,0125 Grm., dann erst in 9 Tagen bei 100° noch 0,0127 Grm., dann in 3 Tagen nichts mehr und ergaben 0,2166 Grm. Rh + Pt.

	Rechnung:	Gefunden:
2Rh + 2Pt 596	42,94	43,01
2H ₂ O 36	2,59	2,48
2H ₂ O 36	2,59	2,52

Roseorhodiumbromid, $(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Br}_6$.

Das Salz lässt sich wie das Nitrat darstellen, nur mit Anwendung von conc. Bromwasserstoffsäure statt verdünnter Salpetersäure; auch beim Kochen des Chloropurpureochlorids mit Natron und Versetzen der Lösung mit conc. Bromwasserstoffsäure.¹⁾ Fast weisses, schwach blassgelbes Krystallpulver, aus kleinen Oktaëdern oder sechsseitigen Tafeln bestehend. Das lufttrockne Salz verliert nichts oder Unerhebliches neben Vitriolöl, bei 100° aber 2 Mol. Wasser und geht dabei in Bromopurpureobromid über. Wie leicht auch sonst dieser Uebergang stattfindet, habe ich anderswo²⁾ auseinandergesetzt. Es geht auch daraus hervor, dass das Salz nicht umkrystallisirt werden kann.

0,4039 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0161 Grm. und hinterliessen 0,0938 Grm. Rhodium.

	Berechnet:	Gefunden:
2Rh 206	23,09	23,21
2H ₂ O 36	4,04	3,98

¹⁾ S. Näheres dies. Journ. [2] 27, 462, wo Zeile 23—24 Roseobromid statt Bromobromid zu lesen ist.

²⁾ Daselbst.

Das unveränderte Salz löst sich leicht in kaltem Wasser. Die Lösung verhält sich gegen viele Reagentien wie die des Nitrats, so gegen verdünnte Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Jodkalium, Ammoniumoxalat, $\frac{2}{3}$ gesättigtes Natriumorthophosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumdithionat, Kaliumdichromat, Ferro- und Ferrid-, Kobaltid- und Chromidcyankalium; gegen andere dagegen eigenthümlich. So liefert Natriumplatinbromid beim Schütteln sofort einen prächtig zinnoberrothen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als ein Gemenge von ziemlich grossen sechsseitigen Prismen, durch sechsseitige Pyramiden zugespitzt, und von kleinen quadratischen Tafeln erscheint, welche somit wahrscheinlich den zwei Roseokobaltplatinbromiden a und b¹⁾ entsprechen. Wasserstoffplatinbromid, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, liefert dagegen einen prächtig goldglänzenden Niederschlag von sechsseitigen Tafeln, dem Sulfatplatinchlorid (s. unten) entsprechend. Wasserstoffgoldchlorid erzeugt beim Schütteln und Stehenlassen eine dunkle, metallglänzende Fällung von Rhomboëdern und sechsseitigen, nicht dichroitischen Tafeln.²⁾ Wasserstoffgoldbromid, mit Magnesiumsulfat vermischt, giebt sehr bald einen fast schwarzen, metallglänzenden Niederschlag von rectangulären, stark dichroitischen (|| dunkelblauviolett, + hellgelblich) Tafeln³⁾, häufig zu Aggregaten verwachsen, die sehr an Chloropurpureokobaltplatinchlorid erinnern. Natriumquecksilberbromid erzeugt, auch

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 64 u. 66. Obwohl ich das Roseorhodiumchlorid nur in Lösung unter den Händen gehabt habe, will ich doch nicht unterlassen zu bemerken, dass es durch Wasserstoffplatinchlorid nicht gefällt wird, dass aber durch vorsichtiges Schichten von Weingeist über die gemischte Flüssigkeit ein schneeweisser, seideglänzender Niederschlag von sehr dünnen, quadratischen Tafeln entsteht, durch mehr Weingeist und Schütteln dagegen eine chamoisgelbe, undeutlich krystallinische Fällung, welche sich bei mehrtägigem Stehen unter der Flüssigkeit in ziemlich grosse, orangerothe, gerade abgeschnittene, sechsseitige Prismen verwandelt. Vergl. dies. Journ. [2] 20, 120; 31, 56.

²⁾ Vergl. das. [2] 30, 20; 31, 64 u. 66.

³⁾ Vergl. das. [2] 30, 20, 31, 83.

in der verdünnten Lösung, beim Stehen seideglänzende, centimeterlange, dünne, farblose Nadeln.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt nicht; ganz wenig Weingeist scheidet aus dem Gemisch sehr kleine, weisse, nicht gut ausgebildete Nadeln ab. Kaliumchromat färbt die conc. Lösung dunkel und fällt beim Stehen einen orangerothern Niederschlag von undeutlichen Krystallwarzen.

Roseorhodiumsulfat, $(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot 3\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$.

Das Salz wird leicht erhalten durch Uebersättigen des Hydrats¹⁾ mit verdünnter Schwefelsäure; die Lösung scheidet auf Zusatz von verhältnissmässig wenig Weingeist das Sulfat ab als einen fast ganz weissen Niederschlag von sehr kleinen oktaëdrischen Krystallen, welche, nach Waschen mit Weingeist und Lufttrocknen, aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können. Im Gegensatz zu anderen Roseorhodiumsalzen (wie dem Nitrat, Chlorid, Bromid, Jodid) geht es hierbei nicht in Purpureosalz über. Auch lässt sich das durch kaltes Behandeln von Chloropurpureorhodiumchlorid mit 18 Mol. conc. Schwefelsäure erhaltene Gemenge von saurem Chloropurpureosulfat und Schwefelsäure stundenweise auf dem Wasserbade erhitzen, ohne das Chlor als Chlorwasserstoff abzugeben, folglich ohne in Sulfatopurpureosulfat noch in saures Roseosulfat überzugehen. Verdünnt man das so behandelte Gemisch mit Wasser, so scheidet sich beim Erkalten nur saures Chloropurpureosulfat unverändert ab, ein fernerer Beweis, dass die zwei intraradicalen Chloratome in den Chloropurpureosalzen an das Metall gebunden sind.

Das umkrystallisirte Roseosulfat bildet schöne, grosse, quadratische Prismen, durch eine quadratische Pyramide zugespitzt, augenscheinlich mit Roseokobaltsulfat isomorph. Die kleinen Krystalle sind fast weiss, die grösseren zeigen einen Stich ins Grünliche. Das Salz verliert bei 100° schnell 4, dann langsam noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Es ist aber

¹⁾ Dies. Journ. [2] 27, 462 (3).

jetzt nicht mehr Roseosalz, sondern hat eine ähnliche Veränderung erfahren wie das analoge Roseokobaltsalz.¹⁾ Während es vorher sehr schwer in kaltem Wasser löslich ist, löst es sich nun sehr leicht. Letztere Lösung scheint etwas Luteorhodiumsulfat, aber doch wesentlich Sulfatopurpureorhodiumsulfat zu enthalten. Denn mit Kaliumdichromat lieferte sie beim Stehen ziemlich grosse, orange-rothe Aggregate, hauptsächlich aus mikroskopischen, rechtwinkligen Tafeln bestehend; mit Natriumdithionat beim längeren Stehen ziemlich grosse, blassgelbe Prismen, gewöhnlich zu einer Druse vereinigt; in beiden Fällen verhält sie sich somit dem Sulfatopurpureokobaltsulfate²⁾ ganz ähnlich. Mit Wasserstoffplatinchlorid gab die etwas verdünnte Lösung des erhitzt gewesenen Roseorhodiumsulfats sogleich einen gelben krystallinischen Niederschlag von kleinen, sechsseitigen, nicht selten abgerundeten Tafeln, während die davon sogleich abfiltrirte Flüssigkeit allmählich grosse, blassgelbe Krystallaggregate abschied, in Gestalt denen des Sulfatopurpureokobaltplatinchlorids ganz ähnlich. Dass das zuerst ausgeschiedene Platinsalz ein Luteo- und nicht ein Roseosalz ist, schliesse ich daraus, dass es beim Behandeln mit halbverdünnter Salzsäure an dieselbe Platinchlorid abgibt, dass das zurückbleibende gelbe Pulver, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, sich, obwohl nicht eben leicht in Wasser löst, und dass letztere Lösung, allerdings nicht für sich durch Natriumpyrophosphat, wohl aber auf Zusatz von conc. Ammoniak gefällt wird unter Abscheidung eines weissen, seideglänzenden, aus sechsseitigen Tafeln bestehenden Niederschlags, somit den Natrium-Roseo- oder Natrium-Luteopyrophosphaten ganz ähnlich, aber, wie nur die Luteosalze, in Ammoniak unlöslich.

0,3673 Grm. Roseorhodiumsulfat (lufttr.) verloren in einer Stunde bei 100° 0,0348 Grm. (= 9,50 %; Rechnung für $4\text{H}_2\text{O} = 9,55\%$), dann in mehreren Tagen nur noch 0,0042 Grm., und ergaben 0,0999 Grm. Rh.

0,4603 Grm. verloren in mehreren Tagen bei 100° 0,0501 Grm.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 75.

²⁾ Das. S. 267.

	Berechnet:	Gefunden:
2 Rh. 206	27,33	27,20
4 ¹ / ₂ H ₂ O 81	10,74	10,62 10,88.

Das Salz ist ziemlich schwer löslich in kaltem, weit leichter in heissem Wasser. Die kalt gesättigte Lösung zeigt alle die dem Nitrat und dem Bromid gemeinsamen Reactionen. Nur liefert sie mit Jodkalium ein schwach gelblich weisses, schweres Krystallpulver von mikroskopischen, wohlausgebildeten Oktaëdern, in Wasser sehr wenig, in Ammoniak leicht löslich, und das Roseojodidsulfat, $(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{J}_2 \cdot 2\text{SO}_4$, darstellend.¹⁾ Mit Wasserstoffplatinchlorid liefert die Sulfatlösung sogleich Sulfatplatinchlorid, (s. unten), mit Wasserstoffgoldbromid sogleich Sulfatgoldbromid (vergl. oben S. 400).

Roseorhodiumsulfatplatinchlorid,

Man löst 2 Grm. feingepulvertes, krystallisirtes Roseosulfat in 300 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die klare Lösung mit 2 Grm. H₂PtCl₆, 6 H₂O, in 100 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Prächtig seideglänzender, hell chamoisgelber Niederschlag von sehr dünnen, sechsseitigen Tafeln, mit den entsprechenden Roseo- und Luteosalzen von Kobalt und Chrom augenscheinlich isomorph. Wird mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl; auch verliert das so getrocknete Salz nur Spuren bei 24 stündigem Verweilen bei 100°.

0,5213 Grm. (bei 100° getr.) ergaben bei vorsichtigem Rösten und schliesslichem Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure 0,2062 Grm. = 39,56% Rh + Pt (Rechnung für obige Formel: 39,62%).

¹⁾ Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren bei 100° und enthält 23,96% (Rechnung 24,01%) Rhodium.

Roseorhodiumorthophosphat,
 $(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot 3\text{PO}_4\text{H}, 4\text{H}_2\text{O}.$

Bei Neutralisirung oder schwacher Uebersättigung des Roseorhodiumhydrats in einigermaßen conc. Lösung mit 10 procentiger Phosphorsäure scheidet sich sofort ein weisses Pulver ab, welches sich bei 24 stündigem Stehen unter der Flüssigkeit in schwach hellgelbe, fast farblose Krystalle verändert von derselben Gestalt wie das entsprechende Kobaltsalz.¹⁾ Wie letzteres ist es in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem, und auch hier schmilzt das Ungelöste unter 100°. Wie das Kobaltsalz verliert es bei 100° leicht 5 Mol. Wasser (und ist jetzt nicht mehr Roseosalz), dann sehr langsam mehr (nur etwa 0,2% in 24 Stunden). Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0,5070 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in Stunden bei 100°
 0,0587 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron
 u. s. w. 0,1371 Grm. Rh und 0,2202 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Rechnung:			Gefunden:
2 Rh	206	26,68	27,04
$1\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5$	213	27,59	27,78
5 H ₂ O	90	11,66	11,58

Natrium-Roseorhodiumpyrophosphat,
 $(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{P}_2\text{O}_7\text{Na}, 23\text{H}_2\text{O}.$

Man neutralisirt die verdünnte Lösung von Rosehydrat fast vollständig mit Salzsäure und versetzt mit pyrophosphorsaurem Natron, bis der sogleich entstehende, amorphe, weisse Niederschlag sich wieder gelöst hat. Nach einigen Augenblicken und besonders beim Umrühren scheidet sich dann das Doppelsalz krystallinisch und so reichlich ab, dass das Ganze gewöhnlich erstarrt. Schneeweisser, prächtig seidenglänzender Niederschlag, ausschliesslich aus sechseitigen Tafeln bestehend, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, damit zu waschen und an der Luft zu trocknen. Scheint

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 85.

nicht, wie das Kobaltsalz¹⁾ zum Verwittern geneigt, verliert aber, ganz wie dieses, verhältnissmässig schnell (in 48 Stunden) 16 Mol. Wasser neben Vitriolöl, dann stetig, aber äusserst langsam mehr, bis es nach mehr als halbjährigem Verweilen neben Vitriolöl schliesslich 23 Mol. Wasser abgiebt. Letztere Wassermenge verliert es auch schon in einigen Stunden bei 100° und dann nichts mehr, selbst bei 48 stündigem Verweilen bei derselben Temperatur.

0,5111 Grm. (lufttr.) verloren in 5 Stunden bei 100° 0,1723 Grm. (=33,71 %), dann in 24 Stunden nur noch 0,0007 Grm., dann nichts mehr, und hinterliessen beim Glühen in Kohlensäure 0,2325 Grm. Rh + Na₂O, 2P₂O₅ (= 45,47 %), welche beim Ausziehen mit Wasser 0,0866 Grm. Rh ergaben. Der wässrige Auszug zur Trockne verdampft und mit Soda geschmolzen, lieferte 0,1845 Grm. Mg₂P₂O₇.

0,5905 Grm. (lufttr.) verloren in 48 Stunden neben Vitriolöl 0,1406 Grm., dann im Verlauf von etwa 8 Monaten allmählich noch 0,0559 Grm.

		Rechn.:	Gefund.:	
10NH ₃	170	13,93	—	—
2Rh	206	16,82	16,94	—
2P ₂ O ₅	284	23,28	23,07	—
Na ₂ O	62	5,08	5,47	—
3O	48	3,93	—	—
2H ₂ O	36	2,95	—	—
16H ₂ O	288	23,61	33,71	23,81
7H ₂ O	126	10,33		
(Rh ₂ , 10NH ₃ , 2OH ₂).2P ₂ O ₅ .Na, 23H ₂ O		1220	100,00	—

Das Salz löst sich leicht in ganz verdünnten Säuren und zeigt dann die gewöhnlichen Roseorhodiumreactionen.

Roseorhodiumkobaltidcyanid,

Zur Darstellung wurden 2 Grm. reines Chloropurpureochlorid auf gewöhnliche Weise in Rosehydrat umgebildet, dessen Lösung etwa 150 Ccm. einnahm. Die kalte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt und mit 3 Grm. reinem Kobaltidcyankalium, in 100 Ccm. Wasser gelöst, versetzt. Beim Stehen schied sich das

¹⁾ Dies. Journ. [2] **23**, 252 ff.; **31**, 86.

Doppelsalz aus; es wurde mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 2,70 Grm. (Rechnung: 2,86). Kleine, blassgelbe, scharf ausgebildete Krystalle von der gewöhnlichen Gestalt, in Wasser kaum löslich. Verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren, bei 100° in einigen Tagen 2 Mol. Wasser, dann nichts mehr, selbst bei 7 tägigem Verweilen bei dieser Temperatur.

0,5055 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 4 Tagen bei 100° allmählich 0,0228 Grm., dann nichts mehr bei weiterem Erhitzen in 4 Tagen.

0,4958 Grm. (desgl.) verloren in 5 Tagen bei 100° 0,0218 Grm., dann nichts mehr bei 7 tägigem Erhitzen auf 100°, und ergaben nach sehr vorsichtigem Rösten, dann starkem Glühen an der Luft und wiederholtem, sehr heftigem Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure 0,1904 Grm. Rh + Co.

	Rechn.:	Gefund.:
2Rh + 2Co 324	38,48	— 38,40
2H ₂ O 36	4,28	4,41 4,39

VII. Ueber die Nitratopurpureorhodiumsalze.

Nitratopurpureorhodiumnitrat,
 $(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 4\text{NO}_3$.

Dieses Salz, welches als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Salze dieser Reihe dient, wird sehr leicht erhalten beim Erhitzen des Roseonitrats auf 100° (S. 396) oder beim Auflösen des Roseonitrats in heissem Wasser, Versetzen mit etwa dem gleichen Vol. concentrirter Salpetersäure, Erhitzen des Gemisches einige Zeit in dem Wasserbade und Erkaltenlassen. Auf die letztere Weise wird es in kleinen, nicht sehr gut ausgebildeten Oktaëdern, häufig mit den basischen Endflächen erhalten, die in Masse fast weiss, jedoch mit einem Stich ins Grünlichgelbe, erscheinen. Das lufttrockne Salz verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°. Beim Erhitzen über der Lampe zersetzt es sich unter einem Deflagrationsphänomen ganz plötzlich. Daher wurde das Salz für die Analyse mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade abgedampft;