

in ihnen nicht der erwartete tertiäre Alkohol, sondern bereits der durch Wasserabspaltung daraus entstandene Kohlenwasserstoff vor:

0.1492 g Sbst.: 0.5110 g  $\text{CO}_2$ , 0.0878 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}$ . Ber. C 93.53, H 6.47.

Gef. » 93.41, » 6.58.

Die neue Verbindung wird von den meisten organischen Lösungsmitteln schwer, leichter nur von Essigester und Benzol aufgenommen; die Lösungen zeigen starke blaue Fluoreszenz. Mit trockenem Chlorwasserstoffgas färbt sie sich zunächst grün, dann rotbraun und zerfließt. Schwefelsäure löst sie mit roter Farbe und intensiver dunkelblauer Fluoreszenz. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser wird die Lösung grün und scheidet bei weiterem Verdünnen den Kohlenwasserstoff unverändert wieder ab. Mit Pikrinsäure verbindet er sich anscheinend nicht; Eisenchlorid ruft in seiner ätherischen Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag hervor, der, auf dem Platinblech erhitzt, mit stark rußender Flamme unter Hinterlassung von Eisenoxyden verbrennt.

### 38. A. Gutbier und A. Hüttlinger: Zur Kenntnis des Rhodiums.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1907.)

Gelegentlich einer Untersuchung, welche behufs Auffindung eines für die Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums geeigneten Analysenmaterials unternommen wurde, haben wir uns mit den Halogenosalzen des Rhodiums beschäftigt, über welche bisher nur sehr wenig bekannt geworden ist<sup>1)</sup>.

Wir haben zunächst die älteren Literaturangaben revidiert und in Übereinstimmung mit Seubert und Kobbé<sup>2)</sup> gefunden, daß Kaliumpentachlororhodiat<sup>3)</sup>, wie schon Berzelius<sup>4)</sup> und Claus<sup>5)</sup> angegeben haben, mit 1 Mol. Wasser krystallisiert, also nicht, wie E. Leidié<sup>6)</sup> gemeint hat, aus wäßriger Lösung wasserfrei erhalten wird.

Natriumhexachlororhodiat krystallisiert nach Claus mit 12 Mol., nach Berzelius und nach Leidié nur mit 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; die von uns

<sup>1)</sup> Hr. W. C. Heräus-Hanau hat die große Liebenswürdigkeit gehabt, für uns chemisch reines Rhodium darstellen zu lassen; auch an dieser Stelle danken wir ihm herzlichst für die Überlassung des kostbaren Materials.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **23**, 2557 [1890]. <sup>3)</sup> Nomenklatur nach A. Werner.

<sup>4)</sup> Schw. **22**, 317 [1828]; Pogg. Ann. **13**, 437 [1828].

<sup>5)</sup> Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, 72 [1854].

<sup>6)</sup> Compt. rend. **106**, 1079 [1888].

ausgeführten Analysen weisen darauf hin, daß das eben lufttrocken gewordene Salz 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält; es verwittert allerdings außerordentlich leicht, und hiervon werden wohl die verschiedenen Angaben abzuleiten sein; Alkohol wirkt auf das Salz nicht wasserentziehend<sup>1)</sup>.

Beide Chlorosalze wurden außer durch Erhitzen von feinst vertheiltem Rhodium mit den betr. Alkalihalogeniden im Chlorstrome auch durch Kupplung von löslichem Rhodichlorid<sup>2)</sup> und Alkalihalogenid in wäßriger Lösung gewonnen.

Ammoniumhexachlororhodiaterhielten wir nach der Vorschrift von Claus; durch Eindampfen von wäßrigen Lösungen von Rhodichlorid und Ammoniumchlorid entstand Ammoniumpentachlororhodiaterhielten wir nach der Vorschrift von Claus<sup>3)</sup>.

Caesium- und Rubidiumpentachlororhodiater können durch Erhitzen von Rhodium mit Caesium- oder Rubidiumchlorid im Chlorstrome nicht dargestellt werden; wir erhielten sie theils durch Umsetzung des Kaliumsalzes, theils durch direkte Vereinigung von löslichem Rhodichlorid mit den genannten Alkalichloriden als in Wasser sehr schwer lösliche, prächtig rosa gefärbte Produkte, deren wäßrige Lösung die bekannte rote Farbe der Chlororhodate zeigt. Beide Salze enthalten im lufttrocknen Zustande 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>4)</sup>.

Im allgemeinen hat es sich gezeigt, daß die aus löslichem Rhodichlorid und Alkalichlorid erhaltenen Salze bedeutend reiner waren.

Weiterhin ist es uns gelungen, Bromorhodate darzustellen; durch Erhitzen eines Gemenges von feinst vertheiltem Rhodium und Kaliumbromid im Bromstrome gelangt man zum Kaliumpentabromorhodiaterhielten wir nach der Vorschrift von Claus<sup>5)</sup>. Durch Umsetzung der Lösung dieses Bromosalzes mit

<sup>1)</sup> Claus hatte geglaubt, daß die Resultate von Berzelius auf die Verwendung von Alkohol zurückzuführen seien.

<sup>2)</sup> Lösliches Rhodichlorid wurde durch Abdampfen einer Lösung von alkalifreiem Rhodihydroxyd in Salzsäure auf dem Wasserbade dargestellt.

<sup>3)</sup> Vergl. hierzu auch Wilm, diese Berichte **15**, 2225 [1882].

<sup>4)</sup> Wir hatten ursprünglich angenommen, daß das von uns beobachtete Wasser den schleimig ausfallenden Salzen nur mechanisch beigemischt sei; eine neue, von Hrn. H. Gebhardt ausgeführte Untersuchung hat aber gezeigt, daß die ein Jahr lang aufbewahrten Salze noch den gleichen Wassergehalt besitzen.

<sup>5)</sup> Ein Gemenge von Rhodium und Natriumbromid zeigt beim Erhitzen im Bromstrome wohl eine deutlich sichtbare Veränderung, doch gelingt es weder durch einen Überschuß an Natriumbromid, noch durch höheres Erhitzen, noch durch Anwendung eines trocknen oder feuchten Bromstromes das Gemenge in wasserlösliche Form überzuführen. Nach vielen mühevollen Versuchen haben wir es aufgegeben, uns weiter mit dieser Reaktion zu beschäftigen.

Ammonium-, Caesium- und Rubidiumbromid wurden die entsprechenden anderen Bromorhodate erhalten.

Das Kaliumsalz ist prächtig schwarzgrün gefärbt, das Ammoniumsalz schwarz mit einem Stich ins Grüne; Caesium- und Rubidiumpentabromorhodat zeigen schön grüne Farbe. Die beiden erst genannten Salze sind in Wasser ziemlich leicht, die beiden letzteren schwer löslich; alle sind wasserfrei.

Durch Vereinigung von löslichem Rhodibromid<sup>1)</sup> und Alkalibromid wurden wohl die gleichen Salze, aber nicht so rein, wie nach der eben beschriebenen Methode, erhalten<sup>2)</sup>.

Alle genannten Verbindungen geben beim Erhitzen im Wasserstoffstrom das gesamte, an Rhodium gebundene Halogen als Halogenwasserstoff ab: somit konnten sie nach dem von A. Gutbier mit C. Trenkner und F. Ransohoff<sup>3)</sup> ausgearbeiteten Verfahren analysiert werden.

### Experimenteller Teil.

#### A. Chlorosalze.

##### 1. Kalium-pentachlororhodat, $K_2[RhCl_5] + H_2O$ .

a) Ein Gemenge von 1 Teil feinst verteiltem Rhodium und 2 Teilen Kaliumchlorid färbt sich beim Erhitzen im Chlorstrome nach einiger Zeit dunkler und schmilzt schließlich zu einer schweren Flüssigkeit zusammen; die Masse wird beim Erkalten fest und zeigt im kompakten Zustande eine dunkelrote, als feines Pulver eine prächtig hellrote Farbe<sup>4)</sup>. Die durch Filtration von der geringen Menge ungelöst gebliebenen Rhodiums getrennte, dunkelrot gefärbte, wäßrige Lösung wird entweder auf dem Wasserbade oder im Vakuum zur Krystallisation eingedunstet; im ersteren Falle wird das Produkt aus reinem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisiert. Das reine Salz stellt stark glänzende, dunkelrot gefärbte Blättchen dar.

<sup>1)</sup> Lösliches Rhodibromid stellten wir durch Auflösen von alkalifreiem Rhodihydroxyd in Bromwasserstoffsäure dar. Das Hydroxyd löst sich beim Erwärmen mit schön roter Farbe auf, und die Lösung liefert beim Einengen auf dem Wasserbade eine schwarze Masse, welche sich in Wasser leicht und mit roter Farbe löst. Die Analysen gestatten, wie bei allen derartigen Produkten, auch bei dieser Substanz keine Formulierung.

<sup>2)</sup> Die Beschreibung dieser Versuche findet sich in der Dissertation von A. Hüttlinger, auf welche ich auch bez. aller Einzelheiten verweise.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. **45**, 166, 243 [1905].

<sup>4)</sup> Ein Überschuß von Kaliumchlorid und starke Hitze sind Faktoren, welche den Prozeß beschleunigen. Ist das Gemenge nach der ersten halben Stunde noch nicht wasserlöslich, so ist es vorteilhaft, die Masse fein zu pulvern und, eventuell noch mit etwas Kaliumchlorid gemengt, erneut im Chlorstrom zu erhitzen; dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis beim Auflösen in Wasser nur noch Spuren von Rhodium ungelöst bleiben.

0.1083 g Sbst.: 0.2065 g AgCl. — 0.1055 g Sbst.: 0.0285 g Rh, 0.2000 g AgCl. — 0.1962 g Sbst.: 0.0092 g Verlust.

$K_2RhCl_5 + H_2O$ . Ber. Rh 27.35, Cl 47.07,  $H_2O$  4.78.

Gef. » 27.01, » 47.13, 46.88, » 4.68.

b) Dasselbe Produkt von gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften wurde beim Einengen einer aus den berechneten Mengen von löslichem Rhodichlorid und Kaliumchlorid bestehenden Lösung erhalten.

0.1069 g Sbst.: 0.0288 g Rh, 0.2051 g AgCl. — 0.1149 g Sbst.: 0.0315 g Rh, 0.2178 g AgCl.

$K_2RhCl_5 + H_2O$ . Ber. Rh 27.35, Cl 47.07.

Gef. » 26.94, 27.41, » 47.44, 46.87.

## 2. Natrium-hexachlororhodiä, $Na_3[RhCl_6] + 12 H_2O$ .

a) Das Gemisch von Rhodium und Natriumchlorid schmilzt beim starken Erhitzen im Chlorstrom allmählich zusammen und erstarrt beim Erkalten zu einem Kuchen, dessen Pulver rosa gefärbt ist und sich mit prachtvoll himbeerroter Farbe in Wasser löst. Die klar filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser und etwas Salzsäure gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt. Das Krystallpulver wurde lufttrocken analysiert.

0.1071 g Sbst.: 0.0180 g Rh, 0.1680 g AgCl. — 0.0756 g Sbst.: 0.0134 g Rh, 0.1116 g AgCl. — 0.0510 g Sbst.: 0.0084 g Rh, 0.0741 g AgCl.

$Na_3RhCl_6 + 12 H_2O$ . Ber. Rh 17.14, Cl 35.39.

Gef. » 16.81, 17.72, 16.47, » 38.78, 36.50, 35.88.

b) Das gleiche Salz entstand aus löslichem Rhodichlorid und Natriumchlorid.

0.1224 g Sbst.: 0.0207 g Rh, 0.1749 g AgCl. — 0.1408 g Sbst.: 0.0244 g Rh, 0.2020 g AgCl.

$Na_3RhCl_6 + 12 H_2O$ . Ber. Rh 17.14, Cl 35.39.

Gef. » 16.91, 17.33, » 35.33, 35.48.

## 3. Ammonium-hexachlororhodiä, $(NH_4)_3[RhCl_6] + 1.5 H_2O$ .

Man fällt aus der wäßrigen Lösung des Kaliumpentachlororhodiäts durch Chlorwasserstoffgas den größten Teil des Kaliumchlorids aus und versetzt das Filtrat mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumchlorid. Das Chlorosalz scheidet sich nach längerem Stehen in Form von dunkelrot gefärbten Krystallen aus, welche mit Wasser gewaschen und lufttrocken analysiert werden.

0.0955 g Sbst.: 0.0242 g Rh, 0.2080 g AgCl. — 0.1163 g Sbst.: 0.0277 g Rh, 0.2526 g AgCl.

$(NH_4)_3RhCl_6 + 1.5 H_2O$ . Ber. Rh 25.95, Cl 53.60.

Gef. » 25.34, 23.82, » 53.85, 53.71.

## 4. Ammonium-pentachlororhodiä, $(NH_4)_2[RhCl_5] + H_2O$ .

Man engt die aus den berechneten Mengen Rhodichlorid und Ammoniumchlorid erhaltene wäßrige Lösung zur Krystallisation ein; die sich ausschei-

denden, glänzenden, dunkelrot gefärbten Krystalle werden mit Wasser gewaschen und im lufttrocknen Zustande analysiert.

0.1531 g Sbst.: 0.0463 g Rh, 0.3263 g AgCl. — 0.1658 g Sbst.: 0.0495 g Rh, 0.3521 g AgCl.

$(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Rh 30.81, Cl 53.02.  
Gef. » 30.24, 29.86, » 52.69, 52.51.

### 5. Caesium-pentachlororhodiä, $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5] + \text{H}_2\text{O}$ .

a) Man vermischt konzentrierte Lösungen von Kaliumpentachlororhodiä und Caesiumchlorid und wäscht den sich abscheidenden, prächtig rosa gefärbten, schleimigen Niederschlag mit Wasser gründlich aus. Lufttrocken analysiert.

0.0938 g Sbst.: 0.0172 g Rh, 0.1175 g AgCl. — 0.0749 g Sbst.: 0.0137 g Rh, 0.0936 g AgCl. — 0.0930 g Sbst.: 0.0170 g Rh, 0.1167 g AgCl. — 0.1168 g Sbst.: 0.0037 g Verlust.

$\text{Cs}_2\text{RhCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Rh 18.26, Cl 31.42,  $\text{H}_2\text{O}$  3.19.

Gef. » 18.34, 18.29, 18.28, » 30.98, 30.90, 31.30, » 3.17.

b) Dasselbe Produkt wurde beim Zusammengießen der berechneten Mengen von löslichem Rhodichlorid und Caesiumchlorid erhalten und in derselben Weise für die Analyse vorbereitet.

0.1039 g Sbst.: 0.0196 g Rh, 0.1347 g AgCl. — 0.1006 g Sbst.: 0.0192 g Rh, 0.1300 g AgCl.

$\text{Cs}_2\text{RhCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Rh 18.26, Cl 31.42.

Gef. » 18.86, 19.08, » 32.35, 31.98.

### 6. Rubidium-pentachlororhodiä, $\text{Rb}_2[\text{RhCl}_5] + \text{H}_2\text{O}$ .

a) Der beim Vermischen von Kaliumpentachlororhodiä und Rubidiumchlorid ausfallende, krapprot gefärbte Niederschlag des Chlorosalzes läßt sich nur schwer filtrieren und auswaschen. Er wurde wieder lufttrocken analysiert.

0.0934 g Sbst.: 0.0207 g Rh, 0.1420 g AgCl. — 0.0881 g Sbst.: 0.0196 g Rh. — 0.0913 g Sbst.: 0.0200 g Rh, 0.1403 g AgCl. — 0.1026 g Sbst.: 0.0036 g Verlust.

$\text{Rb}_2\text{RhCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Rh 21.94, Cl 37.77,  $\text{H}_2\text{O}$  3.83.

Gef. » 22.16, 22.24, 21.91, » 37.59, 37.99, » 3.51.

b) Beim Vermischen von löslichem Rhodichlorid und Rubidiumchlorid in den berechneten Mengen fiel ein Niederschlag von gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften aus; er wurde mit Wasser gewaschen und lufttrocken analysiert.

0.1155 g Sbst.: 0.0260 g Rh. — 0.1123 g Sbst.: 0.0260 g Rh, 0.1698 g AgCl.

$\text{Rb}_2\text{RhCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Rh 21.94, Cl 37.77.

Gef. » 22.51, 23.15, » 37.39.

## B. Bromosalze.

1. Kalium-pentabromorhodium,  $K_2[RhBr_5]$ .

Erhitzt man ein Gemenge von feinst verteiltem Rhodium und Kaliumbromid im Bromstrome<sup>1)</sup>, so nimmt es rasch dunkle Farbe an, schmilzt jedoch nicht zusammen und behält bei jedesmaligem Erkalten seine schwarze Farbe bei. Wenn der größte Teil des Rhodiums aufgeschlossen ist, wird die Masse in Wasser gebracht; die Lösung des Bromosalzes wird vom ungelösten Rhodium abfiltriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Man krystallisiert den erhaltenen Rückstand mehrmals aus heißem Wasser, welchem man einige Tropfen reiner Bromwasserstoffsäure zusetzt, um. So wird das Salz in Gestalt kleiner, prächtig schwarzgrün gefärbter, unregelmäßiger Blättchen erhalten<sup>2)</sup>.

0.1117 g Sbst.: 0.0201 g Rh, 0.1801 g AgBr. — 0.1126 g Sbst.: 0.0197 g Rh.

$K_2RhBr_5$ . Ber. Rh 17.73, Br 68.80.

Gef. » 17.99, 17.50, » 68.62.

2. Ammonium-pentabromorhodium,  $(NH_4)_2[RhBr_5]$ .

Man scheidet aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Bromwasserstoffgas die größte Menge des Kaliumbromids aus und vermischt das Filtrat mit verdünnter Ammoniumbromidlösung<sup>3)</sup>; nach einigen Tagen scheiden sich kleine, unregelmäßige Blättchen aus, welche eine schwarze, etwas ins Grünliche gehende Färbung besitzen.

0.1102 g Sbst.: 0.0228 g Rh, 0.1923 g AgBr. — 0.1011 g Sbst.: 0.0200 g Rh, 0.1747 g AgBr.

$(NH_4)_2RhBr_5$ . Ber. Rh 19.11, Br 74.19.

Gef. » 20.69, 20.42, » 74.26, 73.54.

3. Cäsium-pentabromorhodium,  $Cs_2[RhBr_5]$ .

Wird beim Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes mit konzentrierter Cäsiumbromidlösung als prächtig grün gefärbter Niederschlag erhalten; muß mit Wasser sehr sorgfältig ausgewaschen werden.

<sup>1)</sup> Wir leiteten das Brom mit Hilfe eines Kohlendioxydstromes in einem besonders konstruierten Apparat (siehe die Dissertation von A. Hüttlinger) über das Gemisch, ließen das Gemenge jedesmal nach einer halben Stunde erkalten, zerrieben es fein und setzten es dann wieder der Einwirkung von Brom aus. Wie bei dem entsprechenden Chlorosalze beschleunigt auch hier ein Überschuß an Kaliumbromid und die Stärke der Wärmequelle die Reaktion.

<sup>2)</sup> Einmal fielen über Nacht aus der Lösung wundervoll schwarze Krystalle in Form kleiner, rechteckiger Tafeln aus, welche ihrem Rhodiumgehalte nach der Formel  $K_2[RhBr_5] + 12H_2O$  zu entsprechen schienen; wir fanden nämlich 13.14, 13.03 und 13.39 % Rh, während sich 12.92 % berechnen; da wir aber trotz aller Mühe derartige Krystalle kein zweites Mal erhalten konnten, geben wir diese Formel mit allem Vorbehalt an.

<sup>3)</sup> Konzentrierte Ammoniumbromidlösung liefert kein reines Ammoniumsalz.

0.0902 g Sbst.: 0.0122 g Rh, 0.1100 g AgBr.

$\text{Cs}_2\text{RhBr}_5$ . Ber. Rh 13.40, Br 52.02.

Gef. » 13.52, » 51.90.

#### 4. Rubidium-pentabromorhodiat, $\text{Rb}_2[\text{RhBr}_5]$ .

Wie das Caesiumsalz erhalten und behandelt; etwas dunkler grün gefärbt.

0.1060 g Sbst.: 0.0163 g Rh, 0.1480 g AgBr.

$\text{Rb}_2\text{RhBr}_5$ . Ber. Rh 15.28, Br 59.34.

Gef. » 15.37, » 59.42.

Hrn. H. Gebhard sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung aus.

### 39. A. Bach: Zur Kenntnis der in Tyrosinase tätigen Peroxydase.

(Eingegangen am 9. Januar 1908.)

Vor einiger Zeit berichtete ich<sup>1)</sup> über Versuche, welche behufs Abscheidung der in Tyrosinase vermutlich enthaltenen spezifischen Peroxydase angestellt worden waren. Durch Verarbeiten von jungen Kartoffelknollen auf Tyrosinase wurde ein Präparat erhalten, welches allein Tyrosin nur langsam oxydierte, dagegen in Anwesenheit von Hydroperoxyd schon nach wenigen Stunden die charakteristische Melaninbildung bewirkte. Aus diesen Versuchen wurde der Schluß gezogen, daß Tyrosinase, ähnlich der gewöhnlichen Oxydase, aus einer Oxygenase, d. h. einem Körper, welcher Peroxyde unter Sauerstoffaufnahme bildet und durch Hydroperoxyd ersetzbar ist, und einer Peroxydase, welche die entstehenden Peroxyde oder das zugesetzte Hydroperoxyd aktiviert, zusammengesetzt ist.

R. Chodat<sup>2)</sup> wiederholte meine Versuche, konnte aber dieselben nicht bestätigen. Er fand sogar, daß Hydroperoxyd auf die Tätigkeit der Tyrosinase nicht einen fördernden, sondern einen hemmenden Einfluß ausübt. Dieser Befund erklärt sich aber ganz einfach dadurch, daß Chodat zu konzentrierte Hydroperoxydlösungen für seine Versuche angewandt hatte. In meiner oben erwähnten Mitteilung<sup>3)</sup> wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß Tyrosinase, bezw. die in derselben tätige Peroxydase gegen Hydroperoxyd sehr empfindlich ist, und daß die Versuche daher nur mit stark verdünnten Hydroperoxydlösungen ausführbar sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2126 [1906].

<sup>2)</sup> Archives des Sciences phys. et nat. **34**, 173 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 2128 [1906].