

licher Mengen eines Oles (bis zur Hälfte des Furfuralkohol-Gewichtes), die schon in ganz verd. Salzsäure (vierfache Menge von 0.1%) vor sich geht. Dieses Öl besteht im wesentlichen aus dem mit Wasser an sich mischbaren Furfuralkohol, der aber hier durch geringe Mengen eines Umwandlungsproduktes der wäßrigen Phase entzogen wird. Das Öl riecht terpenartig und zeigt keine Aldehyd-Reaktionen. Zur Reindarstellung reichte seine Menge nicht aus. Der Kohlenstoffgehalt scheint höher als der des Furfuralkohols zu sein.

189. A. Gutbier: Über eine neue Klasse von komplexen Verbindungen des Rutheniums.

[Aus d. Laborat. für Anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingegangen am 22. Februar 1923.)

In der 1913 mit F. Krauß durchgeführten Untersuchung¹⁾ wurde beobachtet, daß das Propylendiammonium-salz in der den übrigen Chloro-Verbindungen entsprechenden Zusammensetzung $\text{RuCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{H}_6$ nicht zu isolieren war. Das veranlaßte mich, in einer Fußnote mitzuteilen, daß ich schon 1905 mit H. Zwickler bei den ersten Synthesen von Chloro-rutheniaten 4 schön krystallisierte Präparate erhalten hatte, für deren keines die allgemeine Formel $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$ Gültigkeit besitzen konnte. Die Salze waren vielmehr nach $\text{RuCl}_3 \cdot 4\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$ zu formulieren und wurden auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wäßriger oder alkoholischer Salzsäure in ihrer Zusammensetzung nicht verändert.

Ich habe seiner Zeit die Versuche gleich mit H. Zwickler und mit G. A. Leuchs wiederholt und je 10 solcher, 4 Mol. des substituierten Ammoniumhalogenids enthaltenden Derivate der Chloro- und der Bromreihe gewonnen. Festgestellt wurde, daß die Verbindungen immer entstehen, wenn man den sonst gewohnten Überschuß²⁾ an Ruthenium(3)-halogenid vermeidet, d. h. das Verhältnis der Komponenten nach der Formel einstellt und gleichzeitig dafür sorgt, daß die Reaktion sich in Gegenwart von genügend Halogenwasserstoff abspielt. Dann bilden sich die Verbindungen $\text{RuHal}_3 \cdot 4\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Hal}$ in ebenso normaler Weise wie sonst die Salze $\text{RuHal}_3 \cdot 2\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Hal}$, und sie erweisen ihre chemische Einheitlichkeit und ihre Beständigkeit dadurch, daß sie sich aus geeigneten Lösungsmitteln umkrystallisieren lassen, ohne, wie man an den Chloro-Verbindungen unmittelbar nachweisen kann, ihre Farbe zu ändern oder etwa, wie anzunehmen wäre, 2 Mol. des organischen Ammoniumhalogenids abzuspalten.

Wir hatten seiner Zeit den Eindruck gewonnen, als stellten diese Stoffe eine besondere, und zwar normale Klasse von komplexen Ruthenium-Verbindungen dar. In dieser Ansicht bin ich jetzt bestärkt worden durch die Tatsache, daß Verbindungen solcher Art auch von anderen Halogeno-säuren zu bereiten waren³⁾, und daß es in meinem Laboratorium H. Bertsch letztthin gelungen ist, gleich zusammengesetzte Abkömmlinge in der Chloro-reihe von Rhodium zu isolieren⁴⁾.

¹⁾ J. pr. [2] 91, 103 [1915]. ²⁾ J. pr. [2] 91, 103 [1915]; B. 54, 2835 [1921].

³⁾ vergl. A. Werner, »Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie«, 3. Aufl. [1913], S. 227, und R. Weinland, »Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen«, S. 259.

⁴⁾ Hierüber wird demnächst an anderer Stelle ausführlicher berichtet.

Die Herstellung der Ruthenium-Verbindungen erfolgt zweckmäßig so, daß man die für 4 Mol. berechnete, in verd. Halogenwasserstoffsäure gelöste Menge des organischen Bestandteils möglichst in einem Zuge in die mit konz. Halogenwasserstoffsäure genügend stark angesäuerte Lösung des nach bekannten Verfahren⁵⁾ bereiteten Ruthenium(3)-halogenids einträgt und die Niederschläge aus entsprechend verd. wäßriger oder alkohol. Halogenwasserstoffsäure umkrystallisiert. Man gewinnt, wie an 5 Präparaten erkannt wurde, gleiche Salze auch dann, wenn man Lösungen von geringerer Konzentration langsam eindunstet und die Abscheidungen in derselben Weise reinigt.

Die Verbindungen der Chloro-reihe sind alle rot, und zwar purpurrot bis höchstens braunrot, und unterscheiden sich dadurch von denen der Reihe $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$, die meist schwarze und nur in wenigen Fällen tief dunkelrote Krystalle bilden. Die Salze der Bromo-reihe sind alle tief dunkelfarbig, fast schwarz und äußerlich von denen der Reihe $\text{RuBr}_3 \cdot 2\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Br}$ nicht zu unterscheiden⁶⁾.

Reines Wasser wirkt zersetzend. Die Präparate scheinen zwar zunächst unverändert in Lösung zu gehen, aber die Flüssigkeiten dunkeln schnell nach und werden bald ganz undurchsichtig schwarz. Auch Alkohol eignet sich nicht als Lösungs- oder Reinigungsmittel. Absol. Alkohol besitzt den Verbindungen gegenüber ein zu wenig ausgeprägtes Lösungsvermögen, als daß er in Betracht kommen könnte, und wasserhaltiger Alkohol ist gerade so gefährlich, wie reines Wasser. Dagegen werden die Salze von wäßriger und alkoholischer Halogenwasserstoffsäure unzersetzt aufgenommen. Diese Lösungen reagieren bei Zimmertemperatur augenblicklich mit Chlor bzw. Brom und scheiden dann die Hexahalogenosalze⁷⁾ als schwerlösliche, tief dunkelfarbige Kryställchen aus.

Unmittelbare Aufklärung der Konstitution der Verbindungen ist nicht durchführbar. Die wäßrige Lösung zersetzt sich auch bei niedriger Temperatur viel zu schnell, als daß physiko-chemische Messungen Erfolg hätten, und die Silbernitrat-Reaktion liefert schon innerhalb weniger Sekunden komplizierte Gemische von Silberhalogenid und ruthenium-haltigem Silbersalz.

Sicher kann die Konstitution von Verbindungen $\text{MeHal}_3 \cdot 4\text{R} \cdot \text{Hal}$ nicht dahin gedeutet werden, daß hier ein Anion mit sieben Halogenatomen vorliegt. Das ist genügend oft betont worden, und A. Werner⁸⁾ hat Substanzen dieser Art und Zusammensetzung als Einlagerungsverbindungen erklärt. Ein Beweis für die Richtigkeit solcher Formeln ist bisher allerdings noch nicht erbracht worden. Solange aber andererseits kein überzeugender Gegenbeweis geliefert ist, schließe ich mich in Übereinstimmung mit R. F. Weinland der Auffassung von A. Werner an. Wenn man somit annimmt, daß die 4 Mol. des substituierten Ammoniumhalogenids durch je eine Nebenvalenz der Halogenatome an das Ruthenium gebunden sind, erhält man komplexe Kationen mit der Koordinationszahl sechs und dementsprechend für die Verbindungen die allgemeine Konstitutionsformel $[\text{Hal}_2\text{Ru}(\text{Hal} \cdot \text{H}_3\text{N} \cdot \text{R})_4]\text{Hal}$.

⁵⁾ Z. a. Ch. 45, 166 [1905]; 109, 187 [1919]; 115, 225 [1921]; B. 40, 690 [1907]; 44, 306 [1911]; 54, 2835 [1921]; Z. Ang. 22, 487 [1909].

⁶⁾ Leider mußte von einer krystallographischen Untersuchung der Präparate abgesehen werden, da sie nach Mitteilung des Hrn. Prof. Dr. H. Lenk, Erlangen, Messungen nicht gestatteten. Bestätigt wurde aber die Einheitlichkeit der Substanzen.

⁷⁾ B. 40, 690 [1907]; 44, 306 [1911]; 54, 2835 [1921]; J. pr. [2] 91, 103 [1915].

⁸⁾ l. c.

Daraus ergibt sich sinngemäß die Nomenklatur. So würde z. B. das Methylammonium-salz der Chloro-reihe als Dichloro-tetra-methylammonium-chlorid-ruthenichlorid zu bezeichnen sein.

Die lufttrocknen Präparate wurden nach früher beschriebenen Verfahren⁹⁾ analysiert.

A. Verbindungen der Chloro-reihe.

1. Methylammonium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl H}_3\text{N} \cdot \text{CH}_3)_4]\text{Cl}$.
Rotbraune, glänzende Nadeln.
 $\text{C}_4\text{H}_{24}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 21.27, N 11.72, C 10.04, H 5.06.
Gef. » 21.44, » 12.09, » 10.27, 5.29.
2. Äthylammonium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl H}_3\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Cl}$.
Schön glänzende, rotbraune, federförmige Nadeln. Auch unregelmäßige Platten.
 $\text{C}_8\text{H}_{32}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 19.03, N 10.49.
Gef. 19.17, 10.63.
3. n-Propylammonium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl H}_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{Cl}$.
Zartes Hautwerk kleiner, roter, glänzender Nadeln.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 17.23, Cl 42.05, N 9.49.
Gef. » 17.44, » 41.72, » 9.56.
4. i-Propylammonium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl H}_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{Cl}$.
Braunrote, unregelmäßig verzackte, glänzende Blättchen.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 17.23, Cl 42.05, N 9.49.
Gef. » 17.44, » 41.72, » 9.56.
5. n-Butylammonium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl H}_3\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Cl}$.
Lebhaft glänzende, braunrote, verfilzte Nadelchen.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 15.73, Cl 38.40, C 29.72, H 7.48.
Gef. » 15.39, » 38.21, » 29.61, 7.64.
6. i-Butylammonium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl H}_3\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Cl}$.
Rotbraune, schön glänzende, kleine Nadeln.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 15.73, Cl 38.40, N 8.67.
Gef. » 16.00, » 38.94, » 8.81.
7. Äthylendiammonium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}$.
Sehr kleine rote, glitzernde Nadeln oder braunrote, glänzende Blättchen.
 $\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 21.45, N 11.82, H 4.25.
Gef. » 21.38, » 11.98, 4.59.
8. Propylendiammonium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_6)_2]\text{Cl}$.
Purpurrote, glitzernde Nadeln oder Blättchen.
 $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 20.25, N 11.16, C 14.34, H 4.82.
Gef. » 20.13, » 11.86, » 13.97, » 4.87.
9. Pyridinium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl HN C}_5\text{H}_5)_4]\text{Cl}$.
Glitzernde, rotbraune, kleine Nadeln.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 15.17, N 8.36.
Gef. » 15.41, » 8.48.
10. Chinolinium-salz, $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{Cl HN C}_9\text{H}_7)_4]\text{Cl}$.
Glänzende, braunrote Blättchen. Nur schwer rein zu bekommen.
 $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{RuCl}_7$. Ber. Ru 11.68, N 6.44.
Gef. 11.90, » 6.69.

⁹⁾ Z. a. Ch. 46, 23 [1905]; J. pr. [2] 91, [1915]. Im Interesse der Raumersparnis wird auf die Wiedergabe der Originalanalysenzahlen verzichtet und aus zahlreichen Analysenserien immer nur eine mitgeteilt.

B. Verbindungen der Bromo-reihe.

1. Methylammonium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{BrH}_3\text{N}.\text{CH}_3)_4]\text{Br}$.

Kleine, tief dunkle, glitzernde Blättchen.

$\text{C}_4\text{H}_{24}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 12.83, Br 70.87, N 7.09.
 Gef. » 12.83, » 70.51, » 7.18.

2. Äthylammonium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{BrH}_3\text{N}.\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$.

Glänzende, fast schwarze Blättchen.

$\text{C}_8\text{H}_{32}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 12.03, Br 66.17.
 Gef. » 12.50, » 65.72.

3. *n*-Propylammonium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{BrH}_3\text{N}.\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{Br}$.

Tief dunkle, glitzernde Blättchen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 11.28, Br 62.05, N 6.22.
 Gef. » 11.46, » 61.86, » 6.45.

4. *i*-Propylammonium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{BrH}_3\text{N}.\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{Br}$.

Kleine, glänzende, tief dunkle Blättchen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 11.28, Br 62.05, N 6.22.
 Gef. » 11.52, » 61.72, N 6.36.

5. *n*-Butylammonium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{BrH}_3\text{N}.\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Br}$.

Glitzernde, tief dunkle, kleine Blättchen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 10.62, Br 58.42, N 5.85.
 Gef. » 10.48, » 58.10, » 6.04.

6. *i*-Butylammonium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{BrH}_3\text{N}.\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Br}$.

Kleine, fast schwarze Blättchen von mattem Glanze.

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 10.62, N 5.85.
 Gef. » 10.57, » 6.02.

7. Äthylendiammonium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{Br}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}$.

Tief dunkle, sehr kleine, unregelmäßig verzackte Blättchen von lebhaftem Glanze.

$\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 12.95, N 7.14, C 6.11, H 2.57.
 Gef. » 13.01, » 7.33, » 6.05, » 2.83.

8. Propylendiammonium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{Br}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_6)_2]\text{Br}$.

Kleine, schwarze, vielfach zu Zwillingen vereinigte Nadeln.

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 12.50, N 6.86, C 8.86, H 2.97, Br 68.78.
 Gef. 12.86, 6.78, » 8.54, » 2.94, » 68.37.

9. Pyridinium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{BrHN}.\text{C}_5\text{H}_5)_4]\text{Br}$.

Lebhaft glänzende, tief dunkle Nadelchen, auch fast schwarze, glitzernde Blättchen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 10.36, N 5.71.
 Gef. » 10.69, » 6.00.

10. Chinolinium-salz, $[\text{Br}_2\text{Ru}(\text{BrHN}.\text{C}_9\text{H}_7)_4]\text{Br}$.

Tief dunkle, dünne Blättchen. Nur durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein zu erhalten.

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{RuBr}_7$. Ber. Ru 8.61, N 4.74.
 Gef. » 7.93, » 5.02.

Meine Mitarbeiter und ich sind Hrn. Dr. H. Weil-München für zahlreiche Kontrollbestimmungen und der Firma C. B. Heraeus, Hanau, für die freundliche Überlassung des Rutheniums zu aufrichtigem Danke verpflichtet.