

26. H. Remy und A. Lührs: Über Ruthenhydroxytrichlorid, Ruthentetrachlorid und Ruthentrichlorid.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 8. November 1928.)

In der vorausgehenden Arbeit¹⁾ wurde nachgewiesen, daß die Lösung, die durch Zersetzen von Ruthentetroxyd mit Salzsäure und Abrauchen bis zur Sirup-Konsistenz erhalten wird, Ruthenhydroxytrichlorid, $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, nicht, wie man früher glaubte, Ruthentrichlorid, RuCl_3 , enthält. Man kann zwar aus der genannten Lösung, wie Remy und Wagner²⁾ gezeigt haben, reines Ruthentrichlorid gewinnen, aber nur, indem man Versuchsbedingungen wählt, unter denen aus der Verbindung $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ die Hydroxylgruppe eliminiert wird.

Es blieb die Frage zu untersuchen, ob das Hydroxytrichlorid bei der Umsetzung von Ruthentetroxyd mit Salzsäure durch Hydrolyse von zunächst entstandenem Tetrachlorid, oder ob es unmittelbar entsteht. Diese Untersuchung geschah mittels Wertigkeits-Bestimmungen, von der Beobachtung ausgehend, daß Ruthentetrachlorid unter Reduktion Chlor abspaltet unter Bedingungen, unter denen Ruthenhydroxytrichlorid keine Reduktion erleidet. Im Zusammenhang damit wurden auch die in letzter Zeit umstrittenen Fragen nach der Wertigkeit des Ruthens in gemäß dem Verfahren von Krauß und Kükenthal³⁾ hergestellten Ruthenchlorid-Lösungen und nach dem Einfluß des Abdampfens auf die Wertigkeit des Ruthens in solchen Lösungen bearbeitet.

I. Ruthentetrachlorid und dessen Zersetzung.

Daß Ruthentetrachlorid bzw. die sich davon ableitende Säure $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$ in frischen Lösungen des Ruthentetroxyds in konz. Salzsäure vorhanden ist, hat erstmalig F. Krauß⁴⁾ nachgewiesen, indem er Alkalihexachlororutheneate aus solchen Lösungen abschied. Krauß beobachtete, daß man auf diesem Wege Hexachlororutheneate nur dann erhält, wenn man vermeidet, die Lösung zu erhitzen, und er folgerte daraus richtig, daß das RuCl_4 durch Erhitzen der Lösung zersetzt wird. Seine Annahme, daß diese Zersetzung zu RuCl_3 führt, entsprach dem damaligen Stande der Forschung. Auf Grund der Arbeiten von Charonnat⁵⁾, Howe⁶⁾ und Remy⁷⁾ wissen wir heute, daß in den erwärmten Lösungen nicht RuCl_3 , sondern $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ vorliegt. Aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen geht hervor, daß das $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ durch Hydrolyse von RuCl_4 entsteht⁸⁾. Bemerkenswert ist, daß diese Hydrolyse langsam selbst in

1) H. Remy und A. Lührs, B. **61**, 917 [1928].

2) H. Remy und Th. Wagner, Ztschr. anorgan. Chem. **168**, 13 [1928].

3) Ztschr. anorgan. Chem. **132**, 316 [1924].

4) F. Krauß, Ztschr. anorgan. Chem. **117**, 111 [1921].

5) R. Charonnat, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1271 [1925], **181**, 866 [1925].

6) J. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2381 [1927].

7) H. Remy und A. Lührs, a. a. O.

8) Mit den Kraußschen Beobachtungen und unseren früheren Versuchen wäre auch die Annahme verträglich gewesen, daß umgekehrt RuCl_4 aus primär gebildetem $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ entsteht.

mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösungen statthabte. Aber sie macht halt, auch in mäßig verdünnten Lösungen, sobald ein Cl durch ein OH ersetzt ist. Erst im Gebiete viel geringerer Chlorwasserstoff-Konzentrationen schreitet sie über diese Stufe hinaus fort.

Die Hydrolyse ist jedoch nicht die einzige Zersetzung, die das RuCl_4 in den Lösungen erleiden kann. Die Chlor-Abspaltung kann auch unter gleichzeitiger Reduktion des Ruthens erfolgen, gemäß: $\text{RuCl}_4 = \text{RuCl}_3 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$, also im Einklang mit der älteren Anschauung. Aber gerade unter Bedingungen, unter denen diese Zersetzung nach der Ansicht früherer Forscher beschleunigt werden sollte, nämlich durch Erwärmen bzw. Eindampfen, wird sie in Wirklichkeit verhindert, wenigstens gilt dies, wenn man das Erwärmen in der Weise vornimmt, wie es durchweg zu geschehen pflegte, also ohne Hindurchleiten eines indifferenten Gases.

Wir verfahren darum bei unseren Versuchen jetzt so, daß wir durch die zu untersuchenden Lösungen zunächst Kohlendioxyd hindurchleiteten, bis kein Chlor mehr von ihnen abgegeben wurde (Ausbleiben der Bräunung vorgelegter KJ-Lösung). Wurde darauf die Wertigkeit des Ruthens in den Lösungen ermittelt, so zeigte sich, daß in bestimmten Fällen teilweise Reduktion zu 3-wertigem Ruthen erfolgt war, während in anderen das Ruthen restlos 4-wertig blieb (vergl. Tabelle 1). Letzteres trat dann ein, wenn vor dem Austreiben des Chlors die Bedingungen für Hydrolyse geschaffen worden waren⁹⁾. Ferner zeigte sich, daß die Lösung der früher als Ruthenhydroxytrichlorid charakterisierten Verbindung beim Durchleiten von Kohlendioxyd weder Chlor abgab, noch sich in ihr die Wertigkeitsstufe des Ruthens erniedrigte. Erniedrigung der Wertigkeit unter die vierte Stufe ist also ein Zeichen dafür, daß eine andere, unter Reduktion spaltbare Verbindung, also RuCl_4 ¹⁰⁾, in der Lösung vorgelegen hat.

Die in der Tabelle 1 zusammengestellten Versuche orientieren darüber, wie durch verschiedene Versuchs-Bedingungen die Hydrolyse beeinflußt wird. Besonders sei auf die 4. Versuchsreihe hingewiesen, die deutlich das Fortschreiten der Hydrolyse mit der Zeit auch in konzentriert-salzsaurer Lösung vor Augen führt. Ferner zeigt diese Versuchsreihe, sowie auch die Versuchsreihe 5, daß auch beim Abdampfen bzw. Erhitzen weitgehende Hydrolyse eintritt. Die Versuche der Tabelle 1 lehren auch, wie man verfahren muß, um das Ruthen in den Lösungen restlos im 4-wertigen Zustande zu erhalten. Man braucht nur die Lösungen vor dem Eindampfen genügend zu verdünnen¹¹⁾.

Zur Bestimmung der Wertigkeit des Ruthens in den Lösungen bedienen wir uns der kürzlich von Howe¹²⁾ mitgeteilten Zinnchlorür-Methode, nachdem wir festgestellt hatten, daß diese die gleichen Ergebnisse wie die Methode der Amalgam-Titration liefert. Howes Methode besitzt vor dieser den Vorzug viel einfacherer Ausführung. Sie beruht darauf, daß das intensiv rotbraune Ruthenhydroxytrichlorid durch Zinnchlorür in verdünnter wäßriger Lösung zu wenig gefärbtem „Aquosalz“ reduziert wird. Der Prozeß entspricht dem Übergang von Ru(IV) in Ru(III). Howe beobachtete bei seinen Versuchen in der Regel einen Verbrauch von etwas weniger als 1 Äquivalent

⁹⁾ Dies ist auch der Grund, weshalb in den Versuchen von Ruff und Vidic, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 49 [1924], die Reduktion bei der vierten Ladungsstufe stehen blieb.

¹⁰⁾ Vom RuCl_4 sich ableitende komplexe Verbindungen wie $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$ sind natürlich darin einbegriffen.

¹¹⁾ Daß Remy und Wagner ohne weiteres reine Hydroxytrichlorid-Lösungen erhielten, erklärt sich daraus, daß sie, um nicht Substanz zu verlieren, die Reste ihrer Lösungen mit Wasser in die Abdampfschale zu spülen pflegten.

¹²⁾ J. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2393 [1927].

Tabelle 1.

Das spez. Gew. der zum Auffangen des Tetroxyds benutzten Salzsäure betrug in den Versuchen 1a—c und 3a 1.124, in den übrigen Versuchen 1.195.

Vers.-Nr.	Versuchs-Bedingungen	Anteil des Ruthens, der vierwertig blieb	Analytische Belege
1a	CO ₂ bei Zimmer-Temperatur durchgeleitet.	80 %	Gef. 1.13, 1.17, 1.16; ber. für Ru(IV) 1.45 ccm SnCl ₂ -Lsg.
1b	CO ₂ unter Erwärmen durchgeleitet.	74 %	Gef. 1.07, 1.06, 1.10, 1.04; ber. für Ru(IV) 1.45 ccm SnCl ₂ -Lsg.
1c	Lsg. ohne vorherige Entfernung des Cl ₂ zur Trockne abgedampft.	98 %	Gef. 0.96, 0.95, 0.97; ber. für Ru(IV) 0.98 ccm SnCl ₂ -Lsg.
2a	CO ₂ bei Zimmer-Temp. durchgeleitet.	73 %	Gef. 0.94, 0.96; ber. für Ru(IV) 1.31 ccm SnCl ₂ -Lsg. Gef. 2.20, 2.28; ber. für Ru(IV) 3.08 ccm SnCl ₂ -Lsg.
2b	Lsg. auf das 10-fache verdünnt, 1 Stde. danach CO ₂ durchgeleitet.	100 %	Gef. 10.63, 10.69; ber. für Ru(IV) 10.63 ccm SnCl ₂ -Lsg.
2c	Lsg. auf das 10-fache verdünnt, 24 Stdn. danach CO ₂ durchgeleitet.	100 %	Gef. 10.75, 10.73; ber. für Ru(IV) 10.63 ccm SnCl ₂ -Lsg.
3a	Lsg. auf das 4-fache verdünnt, über Nacht stehen gelassen, dann auf die Hälfte eingedampft.	99 %	Gef. 1.83, 1.84, 1.83; ber. für Ru(IV) 1.85 ccm SnCl ₂ -Lsg.
3b	Wie Versuch 3a.	100 %	Gef. 4.78, 4.81; ber. für Ru(IV) 4.77 ccm SnCl ₂ -Lsg.
3c	Wie Versuch 3a.	99 %	Gef. 6.47, 6.41; ber. für Ru(IV) 6.50 ccm SnCl ₂ -Lsg.
3d	Wie Versuch 3a, aber bis zur Sirup-Konsistenz abgedampft.	100 %	Gef. 11.76, 11.72; ber. für Ru(IV) 11.76 ccm SnCl ₂ -Lsg.
			Für die Versuche 4a—4e gilt: ber. für Ru(IV) 6.77 bzw. 13.54 ccm SnCl ₂ -Lsg.
4a	Sofort nach Herstellung der Lsg. CO ₂ durchgeleitet.	81 %	Gef. 5.48, 5.44 bzw. 11.02 ccm SnCl ₂ -Lsg.
4b	1 Stde. nach der Herstellung CO ₂ durchgeleitet.	83 %	Gef. 5.55, 5.64 bzw. 11.32 ccm SnCl ₂ -Lsg.
4c	24 Stdn. nach der Herstellung CO ₂ durchgeleitet.	95 %	Gef. 6.40, 6.41 bzw. 12.86 ccm SnCl ₂ -Lsg.
4d	Lsg. ohne Durchleiten von CO ₂ zum Sirup eingedampft.	97 %	Gef. 6.54, 6.61, 6.60 bzw. 13.25 ccm SnCl ₂ -Lsg.
4e	Lsg. auf das Doppelte verdünnt, 1 Stde. stehen gelassen, dann zum Sirup eingedampft.	100 %	Gef. 6.78, 6.75 bzw. 13.58 ccm SnCl ₂ -Lsg.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Vers.-Nr.	Versuchs-Bedingungen	Anteil des Ruthens, der vierwertig blieb	Analytische Belege
5a	Das Chlor wurde aus der frisch hergestellten Lsg. durch Erhitzen im Rundkolben ausgetrieben.	97 %	Gef. 1.50, 1.52, 1.50 ccm SnCl_2 -Lsg.; ber. für Ru(IV) 1.55 ccm SnCl_2 -Lsg.
5b	Wie Versuch 5a.	96 %	Gef. 2.19, 2.15, 2.16 ccm SnCl_2 -Lsg.; ber. für Ru(IV) 2.27 ccm SnCl_2 -Lsg.
5c	Wie Versuch 5a.	97 %	Gef. 3.08, 3.02, 3.06, 3.05, ber. für Ru(IV) 3.14 ccm SnCl_2 -Lsg.
5d	Wie Versuch 5a.	97 %	Gef. 1.18, 1.22, 1.20, ber. für Ru(IV) 1.25 ccm SnCl_2 -Lsg.
5e	Das Chlor wurde aus der 5 Tage alten Lsg. durch Erhitzen ausgetrieben.	96 %	Gef. 2.38, 2.39, 2.34, ber. für Ru(IV) 2.46 ccm SnCl_2 -Lsg.

Zinnchlorür¹³⁾. Unsere Versuche zeigen, daß, wie schon Howe vermutete, seine Präparate nicht rein 4-wertiges Ruthen enthielten. Wenn rein 4-wertiges Ruthen vorliegt, wird genau 1 Äquivalent Zinnchlorür verbraucht.

2. Wertigkeit des Ruthens in Ruthenchlorid-Lösungen nach Krauß und Kükenenthal.

Die Howesche Zinnchlorür-Methode bot einen bequemen Weg zur Bestimmung der Wertigkeit des Ruthens in den Lösungen, die man bei der Herstellung von angeblichem „Ruthen(III)-chlorid“ nach dem Verfahren von Krauß und Kükenenthal¹⁴⁾ erhält. Wir bekamen dabei stets Lösungen, die das Ruthen außer im 3-wertigen auch in beträchtlicher Menge im 4-wertigen Zustande enthielten (vergl. Tabelle 2). Häufig überwog sogar das 4-wertige Ruthen an Menge ganz bedeutend. Diese Resultate stehen im Einklang mit den Beobachtungen von Crowell und Yost¹⁵⁾, sowie von Zintl und Zaimis¹⁶⁾, stehen aber im Gegensatz zu der Ansicht von Gall und Lehmann¹⁷⁾, die nach der Kraußschen Methode Lösungen mit rein 3-wertigem Ruthen

¹³⁾ Die von Howe durch Zersetzung von Ruthentetroxyd mit Salzsäure und Verreiben des Chlors durch Kochen erhaltenen Lösungen verbrauchten im Durchschnitt 3 % weniger als 1 Äquivalent Zinnchlorür. (Dies steht in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen der 5. Versuchsreihe unserer Tabelle 1.) Bei den Präparaten von K_2RuCl_6 fand Howe einen durchschnittlichen Minderverbrauch von 7 % und bei dem $\text{K}_2\text{RuCl}_6 \cdot \text{OH}$ von 11 % Zinnchlorür.

¹⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **132**, 316 [1924].

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 374 [1928].

¹⁶⁾ E. Zintl und Ph. Zaimis, B. **60**, 842 [1927], verbrauchten bei potentiometrischer Titration 1 Äquivalent Reduktionsmittel bis zum Auftreten der Aquosalz-Farbe und des Potential-Haltepunktes. Daraus geht unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Remy und Lührs, B. **61**, 917 [1928], hervor, daß ihre nach Krauß und Kükenenthal bereitete Ausgangslösung praktisch alles Ruthen in der vierten Ladungsstufe enthielt. Vergl. auch E. Zintl, B. **61**, 2110 [1928].

¹⁷⁾ B. **59**, 2856 [1926], **61**, 1573 [1928].

Tabelle 2.

Vers.-Nr.	Versuchs-Bedingungen	Anteil des Ruthens der vierwertig vorlag	Analytische Belege
1 a	Nach Krauß u. Kükenthal hergestellte Lösung.	79 %	Gef. 4.89, 4.90, 4.92; ber. für Ru(IV) 6.19 ccm SnCl ₂ -Lsg.
1 b	Desgl., nach 4-maligem Abrauchen mit konz. Salzsäure bis zur Sirup-Konsistenz.	79 %	Gef. 2.69, 2.66, 2.68; ber. für Ru(IV) 3.39 ccm SnCl ₂ -Lsg.
1 c	Lösung wie in Versuch 1 a, nach 4-maligem Abrauchen mit konz. Salzsäure zur Trockne.	76 %	Gef. 2.65, 2.58, 2.59; ber. für Ru(IV) 3.42 ccm SnCl ₂ -Lsg.
2	Wie in Versuch 1 b.	90 %	Gef. 4.50, 4.60, 4.58; ber. für Ru(IV) 5.06 ccm SnCl ₂ -Lsg.
3	Nach Krauß u. Kükenthal durch Alkohol gefälltes (alkalischhaltiges) Hydroxyd, unter mögl. Vermeidung von Luft-Zutritt durch Dekantieren ausgewaschen, darauf in Salzsäure gelöst.	76 %	Gef. 2.18, 2.18, 2.13, 2.21; ber. für Ru(IV) 2.85 ccm SnCl ₂ -Lsg.
4	Präparate, hergestellt wie S. 207/8 angegeben:		
	a) durch Alkohol gefälltes, alkalischhaltiges Hydroxyd, in Salzsäure gelöst.	51 %	Gef. 4.08, 4.01, 4.08; ber. für Ru(IV) 7.965 ccm SnCl ₂ -Lsg.
	b) daraus gewonnenes alkalifreies Hydroxyd, in Salzsäure gelöst	51 %	Gef. 3.56, 3.62, 3.57; ber. für Ru(IV) 7.01 ccm SnCl ₂ -Lsg.
	c) desgl., nach 3-maligem Abrauchen mit konz. Salzsäure zur Trockne.	51 %	Gef. 8.29, 8.36, 8.40; ber. für Ru(IV) 16.205 ccm SnCl ₂ -Lsg.
5	Präparate, hergestellt wie in Versuch 4, aber unter ausgiebigem Luft-Zutritt beim Abfiltrieren und Auswaschen.		
	a) wie in Versuch 4 a	49 %	Gef. 3.53, 3.53, 3.47; ber. für Ru(IV) 7.18 ccm SnCl ₂ -Lsg.
	b) wie in Versuch 4 b	47 %	Gef. 4.29, 4.32, 4.34; ber. für Ru(IV) 9.20 ccm SnCl ₂ -Lsg.
	c) wie in Versuch 4 c	48 %	Gef. 6.98, 7.06 bzw. 3.51, ber. für Ru(IV) 14.64 bzw. 7.32 ccm SnCl ₂ -Lsg.

erhalten zu haben vermeinen. Sowohl bei genauester Einhaltung der in der Lehmannschen Dissertation ausführlich angegebenen Versuchs-Bedingungen, wie auch bei abweichender Arbeitsweise (vergl. S. 207/8) haben wir Produkte mit erheblichem Gehalt an 4-wertigem Ruthen bekommen. Krauß selbst hat die Wertigkeit des Ruthens in den in Rede stehenden Lösungen

nicht bestimmt. Es war damals auch noch kein Verfahren bekannt, das diese Bestimmung ermöglicht hätte.

3. Einfluß des Abrauchens.

Wenige Male wiederholtes Abrauchen mit konz. Salzsäure bis zur Sirup-Konsistenz war auf die Wertigkeit des Ruthens von nur sehr geringem Einfluß. Stärkere Reduktion trat ein, wenn bis zur Trockne abgeraucht oder wenn das Abrauchen bis zum Sirup häufiger wiederholt wurde (vergl. Tabelle 3). Die Reduktion machte aber in jedem Falle halt, wenn etwa die Hälfte des Ruthens die dritte Ladungsstufe erreicht hatte. Eine weitergehende Reduktion war auch durch über 1 Woche fortgesetztes Abrauchen bis zur Trockne nicht zu erzielen. Daß man ein Produkt, welches in größeren Mengen 4-wertiges Ruthen enthält, durch bloßes Abrauchen mit Salzsäure auf dem Wasserbade in reines Trichlorid überführen kann, halten wir hiernach für sehr wenig wahrscheinlich.

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	Versuchs-Bedingungen	Anteil des Ruthens, der vierwertig blieb	Analytische Belege
1a	RuO ₄ , gelöst in Salzsäure vom spez. Gew. 1.19, 4-mal mit d. gleich. Salzsäure zum Sirup abgeraucht.	97 %	Gef. 8.57, 8.58, 8.41, 8.54; ber. für Ru(IV) 8.79 ccm SnCl ₂ -Lsg.
1b	Nach 9-maligem Abrauchen zum Sirup.	51 %	Gef. 2.92, 2.95, 2.96; ber. für Ru(IV) 5.75 ccm SnCl ₂ -Lsg.
1c	Nach 12-maligem Abrauchen zum Sirup.	52 %	Gef. 2.40, 2.48, 2.42; ber. für Ru(IV) 4.67 ccm SnCl ₂ -Lsg.
2a	Wie 1a, jedoch 4-mal mit Salzsäure zur Trockne abgeraucht.	83 %	Gef. 11.93, 12.37, 12.30; ber. für Ru(IV) 14.75 ccm SnCl ₂ -Lsg.
2b	Nach 8-maligem Abrauchen zur Trockne.	50 %	Gef. 3.55, 3.52, 3.55; ber. für Ru(IV) 7.14 ccm SnCl ₂ -Lsg.
2c	Nach 12-maligem Abrauchen zur Trockne.	52 %	Gef. 1.10, 1.13, 1.05, 1.06; ber. für Ru(IV) 2.09 ccm SnCl ₂ -Lsg.

4. Gesamtverlauf der Umsetzung von Ruthentetroxyd mit Salzsäure.

Durch Zusammenstellung unserer Versuche mit denen anderer Forscher ergibt sich von der Umsetzung des Ruthentetroxyds mit Salzsäure folgendes Bild: RuO₄ reagiert mit konz. Salzsäure zunächst unter Bildung von RuO₂Cl₂ (Howe¹⁸), das durch überschüssige Salzsäure schnell weiterreduziert wird zu RuCl₄ (Krauß¹⁹, Ruff²⁰). Aber auch dieses ist in der Lösung nicht beständig. Es zerfällt, je nach den Versuchs-Bedingungen, entweder in RuCl₃

¹⁸) J. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 775 [1901].

¹⁹) F. Krauß, Ztschr. anorgan. Chem. **117**, 111 [1921].

²⁰) O. Ruff und E. Vidic, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 49 [1924].

und freies Chlor oder hydrolytisch unter Bildung von $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$. Solange die hydrolytische Zersetzung noch nicht beendet ist, kann man, indem man das freie Chlor aus der Lösung mittels Hindurchleitens eines Gases²¹⁾ entfernt, partielle Reduktion des Ruthens bis zur dritten Ladungsstufe erzielen. Umgekehrt bleibt die Reduktion bei der vierten Ladungsstufe stehen, wenn man die Entfernung des Chlors erst nach Beendigung der Hydrolyse — die durch Verdünnen erheblich beschleunigt werden kann — vornimmt.

5. Reine Ruthenhydroxytrichlorid-Lösungen.

Unter Beachtung dieser Verhältnisse ist es nun leicht, reine Ruthenhydroxytrichlorid-Lösungen zu gewinnen. Das ist wichtig, da man, von diesen ausgehend, nun auch die Derivate des Ruthenhydroxytrichlorids unschwer in reinem Zustande wird erhalten können. Hierzu gehören vor allem die Salze, die man früher als „krystallwasser-haltige Pentachlororutheniate“ ansah und die jetzt von Charonnat und von Howe als Hydroxo-pentachloro-rutheneate aufgefaßt werden. Obgleich diese zu den am längsten bekannten und am häufigsten untersuchten Salzen des Ruthens gehören, ist es zweifelhaft, ob sie bisher jemals ein Forscher in einigermaßen reiner Form, etwa in dem Reinheitsgrad des ihnen nahestehenden, von uns dargestellten Kalium-oxo-dekachloro-dirutheneats, in Händen gehabt hat.

Beschreibung der Versuche.

Die

Wertigkeits-Bestimmungen nach der Zinnchlorür-Methode geschahen in der Weise, daß von der zu untersuchenden Lösung ein abgemessenes Quantum eingedampft und das nach Erhitzen im Wasserstoff-Strom hinterbleibende Ruthen gewogen wurde. Darauf wurden andere abgemessene Anteile der Lösung mittels einer in geeigneter Weise verdünnten Zinnchlorür-Lösung titriert.

Unmittelbar vor jeder Reihe von Titrationen wurde die frisch verdünnte Zinnchlorür-Lösung gegen eine 0.1083-n. Jod-Lösung eingestellt. Die Verdünnung der Zinnchlorür-Lösung wurde so gewählt, daß der Endpunkt der Ruthen-Titration auf wenige Tropfen Zinnchlorür genau reproduzierbar war. Es erwies sich als zweckmäßig, bei den Titrationen eine absichtlich übertitrierte Lösung als Vergleichs-Lösung für die Einstellung der Endfärbung zu benutzen.

Die folgenden beiden Versuche zeigen, daß die Zinnchlorür-Titrationen in ihren Ergebnissen mit den Amalgam-Titrationen übereinstimmen.

I. Eine früher von Remy und Wagner²²⁾ für ihre Amalgam-Titrationen benutzte Ruthenhydroxytrichlorid-Lösung wurde mit Zinnchlorür titriert. Nach Ausweis der Amalgam-Titrationen enthielt die Lösung das Ruthen praktisch restlos im 4-wertigen Zustande. Bei der Zinnchlorür-Titration verbrauchte die Lösung die dem Übergang des Ru (IV) in Ru (III) entsprechende Menge Zinnchlorür.

²¹⁾ Daß unter diesen Versuchsbedingungen die Reduktion bis zur dritten Ladungsstufe des Ruthens geht, und zwar auch in der Kälte, ist von H. Remy (Journ. prakt. Chem. [2] 101, 341 [1921]) bereits vor einigen Jahren mitgeteilt worden.

²²⁾ B. 60, 493 [1927].

In 20 ccm der Lösung wurden gewichtsanalytisch gefunden 48.2 mg Ru; 20 ccm der Lösung verbrauchten 23.02, 24.38, im Mittel 23.70, ber. für $\text{Ru}^{(IV)} \rightarrow \text{Ru}^{(III)}$ 23.64 ccm SnCl_2 -Lsg. ($t = 0.02005$).

Bei diesem Versuch wurde noch ohne Vergleichs-Lösung titriert. Wie erheblich sich die Titrations-Genauigkeit durch Arbeiten mit Vergleichs-Lösung steigern ließ, geht aus folgendem Versuch hervor, der zu einer späteren Zeit ausgeführt wurde.

II. Eine Probe (0.3033 g) des von Remy und Wagner²³⁾ hergestellten Kalium-oxo-dekachloro-dirutheneats, $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$, wurde in 100 ccm verd. Salzsäure gelöst. 10 ccm dieser Lösung verbrauchten 2.35, 2.39, 2.31, 2.40, 2.36, im Mittel 2.36, ber. für $\text{Ru}^{(IV)}$ 2.39 ccm SnCl_2 -Lsg. ($t = 0.03415$). Der berechnete Verbrauch ergibt sich aus dem Ruthen-Gehalt der Substanz (gef. 92.5 mg Ru in 0.3353 g Sbst.²⁴⁾) unter der Voraussetzung, daß das Ruthen dem Ergebnis der Amalgam-Titrationen gemäß vierwertig vorliegt.

Über die Hydrolyse des Ruthentetrachlorids.

Die zu den Versuchen der Tabelle 1 benutzten Lösungen wurden in der Weise hergestellt, daß RuO_4 mittels Chlors aus mit Alkali übersättigten Ruthenhydroxytrichlorid-Lösungen abdestilliert und in Salzsäure der angegebenen Konzentration aufgefangen wurde.

Bei der Herstellung der Lösungen nach Krauß und Kükenthal (Tabelle 2) wurden zunächst genau die in Lehmanns Dissertation angegebenen Versuchs-Bedingungen eingehalten:

1 g pulverisiertes Ruthen wurde mit 7.5 g Ätzkali und 1 g Salpeter im Silbertiegel geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde in 60 ccm Wasser aufgelöst und unter lebhaftem Umrühren mit 25 ccm Alkohol versetzt. Dabei fiel ein schwarzer Niederschlag aus, der nach Krauß und Kükenthal aus alkali-haltigem Ruthen(III)-hydroxyd bestehen soll. Der Niederschlag wurde nach etwa 1-stdg. Erwärmen abfiltriert und nach kurzem Auswaschen mit heißem Wasser in verd. Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein schwarzer, glänzender Rückstand. Die wäßrige Lösung desselben wurde vorsichtig mit Kalilauge versetzt, bis fast das ganze Ruthenhydroxyd ausgefallen war, die Lösung Lackmuspapier aber noch deutlich rötete. Der Niederschlag wurde abfiltriert, einige Male mit heißem Wasser ausgewaschen, darauf in konz. Salzsäure gelöst.

Es wurde mit der Möglichkeit gerechnet, daß sich hierbei der Ruthenhydroxyd-Niederschlag durch Einwirkung von Luft-Sauerstoff oxydiert hätte. Daher wurde im dritten Versuch von Tabelle 2 eine solche Oxydation möglichst zu vermeiden gesucht.

Das wie vorher durch Alkohol gefällte Hydroxyd wurde nicht abfiltriert, sondern, ohne daß es zuvor mit Luft in Berührung kam, 2-mal mit ausgekochtem und mit Äther überschichtetem Wasser ausgewaschen. Nachdem der Niederschlag sich wieder abgesetzt hatte, wurde das Wasser, soweit es ohne Aufrühren des Bodensatzes möglich war, abgesehen und der Bodensatz in konz. Salzsäure gelöst. Die zunächst noch trübe Lösung wurde kurze Zeit erwärmt, bis sie völlig klar geworden war. Der Vergleich des Ergebnisses der darauf vorgenommenen Zinnchlorür-Titration mit den Ergebnissen von Versuch 1 der Tabelle 2 spricht nicht für die Annahme, daß der Gehalt der Lösungen an 4-wertigen Ruthen auf Oxydation des Hydroxyd-Niederschlags durch Luft-Sauerstoff zurückgeht.

Bei dem vierten Versuch der Tabelle 2 wurde zu der Fällung wesentlich mehr Alkohol angewandt als Lehmann angibt, nämlich, indem man von

²³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **168**, 1 [1928].

²⁴⁾ Durch Wasser-Aufnahme beim Liegen an der Luft hatte der Ruthen-Gehalt gegenüber früher etwas abgenommen.

einer 2 g Ruthen enthaltenden Schmelze ausging, 100 ccm. Auch wurde das Erwärmen des Niederschlages auf dem Wasserbade längere Zeit ausgedehnt, nämlich $3\frac{1}{2}$ Stde. Um ein Abdunsten des Alkohols aus der Lösung während dieser Zeit zu vermeiden, wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt. Nachdem einige Zeit erhitzt war, wurden zu der Lösung noch 20 ccm Alkohol hinzugegeben. Wenn man eine Ruthenhydroxytrichlorid-Lösung unter denselben Bedingungen mit Alkohol erhitzt, so tritt fast restlose Reduktion des Ruthens zur dritten Ladungsstufe ein. Das Hydroxyd jedoch erwies sich auch unter diesen Bedingungen nur ganz unvollkommen reduziert; es enthielt noch zur Hälfte das Ruthen im 4-wertigen Zustande. Auch das daraus in der von Lehmann beschriebenen Weise bereitete alkali-freie Hydroxyd enthielt das Ruthen zur Hälfte 4-wertig. Dieses Verhältnis änderte sich auch nicht, nachdem 3-mal scharf zur Trockne abgeraucht worden war. Die, der Vorschrift von Gall und Lehmann entsprechend, über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparate enthielten nicht nur zur Hälfte 4-wertiges Ruthen, sondern enthielten auch Ruthen und Chlor in einem von Ruthentrichlorid stark abweichendem Verhältnis, nämlich 1 : 2,38 bzw. 1 : 2,54²⁵⁾.

Von dem, wie oben beschrieben, durch Alkali-Fällung erhaltenen Hydroxyd-Niederschlag wurde die eine Hälfte mittels eines Papierfilters, die andere mittels eines Jenaer Glasfiltertiegels abfiltriert. In dem ersteren Falle (Versuch 4) wurde Luft-Zutritt während des Filtrierens und (kurzen) Auswaschens möglichst vermieden, im zweiten (Versuch 5) wurde unter lebhaftem Durchsaugen von Luft etwa 1 Stde. ausgewaschen. Dies geschah, um nochmals zu prüfen, ob Oxydation durch Luft-Zutritt beim Abfiltrieren bzw. Auswaschen eine Rolle spielen könnte. Die weitgehende Übereinstimmung in den Ergebnissen der beiden Versuchsreihen beweist, daß der Gehalt der Präparate an 4-wertigem Ruthen nicht auf Oxydation während des Abfiltrierens zurückzuführen war.

Verhalten von Ruthenhydroxytrichlorid gegen konz. Salzsäure.

Eine hochkonzentrierte, sirupöse Lösung von Ruthenhydroxytrichlorid, erhalten durch Auffangen von im Chlorstrom destilliertem Ruthentetroxyd in konz. Salzsäure, darauf folgendes Verdünnen mit dem ca. 4-fachen Volumen Wasser und Eindampfen nach Stehenlassen über Nacht, wurde darauf geprüft, ob sie beim Durchleiten von Kohlendioxyd Chlor abspaltete. Es trat keine Gelbfärbung vorgelegter angesäuerter KJ-Lösung ein. Darauf wurden zu der etwa 20 ccm betragenden Lösung 80 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,195 hinzugefügt. Auch jetzt wurde beim Durchleiten von Kohlendioxyd kein Chlor abgespalten. Die Lösung wurde dann in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte blieb in einer verschlossenen Flasche über Nacht stehen. Die andere wurde unter dauerndem Durchleiten von Kohlendioxyd auf etwa 100° erwärmt. Es trat keine Chlor-Abspaltung ein. Auch aus der anderen Hälfte der Lösung, die über Nacht gestanden hatte, ließ sich kein Chlor abblasen. Ebenso wenig trat Chlor-Abspaltung ein, als die Lösung im Kohlendioxyd-Strom eingedampft wurde, solange sie noch sirupös war. Erst als das Eindampfen bis zur Trockne fortgesetzt wurde, färbte sich die vorgelegte

²⁵⁾ Gall und Lehmann, B. 59, 2857 [1926], bezeichnen ihr so gewonnenes Präparat als „RuCl₃“, ohne irgendeinen analytischen Beleg für die Zusammensetzung desselben zu geben.

KJ-Lösung gelb, ein Zeichen, daß nunmehr Chlor-Abspaltung eintrat. Der Eindampfversuch wurde mit der anderen Hälfte der Lösung wiederholt und dabei das gleiche Resultat erhalten. Dieser Versuch zeigt, daß in einer Lösung von Ruthenhydroxytrichlorid in hochkonzentrierter Salzsäure nicht so viel Tetrachlorid vorhanden ist, daß dessen Chlor-Druck einen merklichen Wert erreicht.

27. Edmund Speyer: Über Ozon-Spaltungen in der Morphin-Reihe (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1928.)

Eine soeben erschienene Veröffentlichung von Heinrich Wieland und Lyndon F. Small¹⁾ „Über Morphin-Alkaloide, VI.: Thebaizon und andere Ozonisationsprodukte“, welche mein Arbeitsgebiet berührt, veranlaßt mich, über meine noch unabgeschlossenen Untersuchungen schon heute kurz zu berichten, um mir eine ungestörte Weiterarbeit zu sichern und eine Abgrenzung der Arbeitsgebiete zu ermöglichen.

Die von den genannten Forschern beschriebene Thebaizon-disäure ist bereits von Hrn. stud. Roell auf meine Veranlassung im Anfang des Sommer-Semesters 1928 dargestellt worden²⁾. Meine Befunde über Darstellung und Eigenschaften dieser Säure decken sich mit den Beobachtungen von Wieland und Small; darüber hinaus ist uns der Nachweis beider Carboxylgruppen durch potentiometrische Titration gelungen. Auch die Auffassung über die Konstitution der Thebaizon-disäure und des α -Thebaizons ist bereits damals von mir in der gleichen Weise vertreten worden, wie dies von Wieland und Small jetzt geschehen.

Die im Gange befindlichen Untersuchungen betreffen die Einwirkung von Ozon auf hydrierte Morphin-Alkaloide und deren Abkömmlinge. Versuche, welche in dieser Richtung unternommen wurden, haben bis jetzt Folgendes ergeben: Eine mit A. Popp³⁾ ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung von Ozon auf Dihydro-kodein und Äthyl-dihydro-morphin“ hatte schon das Ergebnis, daß Ozon bei diesen Verbindungen die Doppelbindung C_3-C_4 des Benzolkerns unter Bildung eines Ester-Lactons sprengt, wobei Substanzen der Formel I entstehen.

Bei weiterer Ozonisation des so erhaltenen α -Ozo-dihydro-kodeins (I) und des α -Ozo-dihydro-äthyl-morphins gelang es mir mit H. Molzahn⁴⁾, unter Abspaltung von Glyoxylsäure-methyl- bzw. -äthylester

¹⁾ A. 467, 17 [1928].

²⁾ Ich habe gelegentlich einer Sitzung des Bezirksvereins Frankfurt a. M. des Vereins Deutscher Chemiker und der Chemischen Gesellschaft Frankfurt a. M. in einem Vortrage: „Über die Ozon-Spaltung von Alkaloiden der Morphin-Reihe“ am 19. Juli 1928 darüber berichtet.

³⁾ B. 59, 390 [1926].

⁴⁾ Dissertat., Frankfurt a. M. 1927.