

**506. Emil Fischer und Erich Otto: Nachtrag zu der
Abhandlung: Synthese von Derivaten einiger Dipeptide¹⁾.**

(Eingegangen am 7. August 1903.)

In obiger Abhandlung haben wir leider versäumt, anzuführen, dass der Carbäthoxyglycinester und das daraus entstehende Carbäthoxyglycin bereits von Hantzsch und Metcalf²⁾ unter den Namen Urethanessigester und Urethanessigsäure beschrieben sind. Durch unsere Versuche werden die Beobachtungen jener Herren in allen wesentlichen Punkten bestätigt und in mancher Beziehung auch ergänzt.

Ferner bemerken wir, dass das ebendasselbst erwähnte Acetylalanin auf etwas anderem Wege von De Jong³⁾ aus Alanin und Essigsäureanhydrid bereitet wurde.

**507. Henri Moissan und Wilhelm Manchot:
Darstellung und Eigenschaften eines Rutheniumsilicids.**

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Erhitzt man im elektrischen Ofen ein Gemisch von 1.5 g Ruthenium⁴⁾ (in Pulverform) und 7 g krystallisiertem Silicium, welches sich in einem Schiffchen aus Kohle inmitten eines Rohres aus dem gleichen Material befindet, so sieht man das Gemisch alsbald schmelzen. Gleich darauf tritt Reaction ein unter lebhafter Entwicklung von Dämpfen, dann wird die Flüssigkeit wieder ruhig. In diesem Augenblick unterbricht man den Strom. Der Versuch erfordert nur 2—3 Minuten mit einem Strom von 600 Ampères bei 120 Volt. Im Moment der Reaction wurde eine gewisse Menge des Metalls in Form eines braunen Dampfes verflüchtigt. Es ist wesentlich, den Strom während des Erhitzens sehr constant zu halten, um jedes Mal denselben Effect zu erzielen. Dieser Versuch wurde mehrmals unter Anwendung eines Kohletiegels wiederholt und gab stets das gleiche Resultat.

Man erhält unter diesen Bedingungen einen gut geschmolzenen metallischen Regulus von stets gleichem Aussehen. Das Product ist

¹⁾ Diese Berichte 36, 2106 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 29, 1681 [1896].

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19, 288 [1900].

⁴⁾ Wir haben diese Versuche mit Hilfe einer schönen Probe metallischen Rutheniums angestellt, welche uns Hr. Mathey in London zur Verfügung gestellt hat. Wir möchten nicht unterlassen, diesem Grossindustriellen auch hier unseren Dank auszusprechen.

dasselbe, wenn man die doppelte Menge Silicium anwendet. Man isolirt es, indem man den Regulus zerstösst und mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt. Man behandelte darauf meist noch mit einem Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure. Es hinterbleiben weisse, glänzende Krystalle, vermischt mit wechselnden Mengen von Carborundum, welche sich, dank ihrer geringeren Dichte, mit Hülfe von Methylenjodid entfernen lassen.

Dieselbe Verbindung kann man im Zustande grösserer Reinheit erhalten, wenn man im elektrischen Ofen ein Gemisch von 1.5 g Ruthenium, 15 g Silicium und 5 g Kupfer im Kohletiegel erhitzt. Die Reaction tritt dann mit grösserer Regelmässigkeit bei der Temperatur des siedenden Kupfersilicids ein, und man erhält nach der gleichen Behandlung wie oben ein sehr gut krystallisirtes Rutheniumsilicid, welches von Carborundum frei ist und dessen Zusammensetzung der Formel $RuSi$ entspricht. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. des angewandten Rutheniums¹⁾.

Physikalische Eigenschaften. Die Krystalle, welche man so erhält, haben die Form von Prismen, deren Enden pyramidal zugespitzt sind. Häufig bilden sie Dendriten mit gezahnten Kanten. Sie besitzen metallisches Aussehen, sehr starken Glanz und weisse Farbe. Einige unserer Präparate waren allerdings dunkler gefärbt; doch beruht dies nur auf einer oberflächlichen Oxydation. Man kann den Krystallen ihren vollen Glanz zurückgeben, wenn man einige Augenblicke mit geschmolzenem Fluorwasserstofffluorkalium erhitzt. Dichte 5.40 bei $+4^{\circ}$. Das Silicid bildet sich also bei der Einwirkung von Silicium auf Ruthenium mit Volumvermehrung. Dieses Rutheniumsilicid ist sehr hart. Es ritzt mit Leichtigkeit den Bergkrystall, den Topas und den Rubin. Eine völlig glatte Diamantfläche zeigt dagegen keine Veränderung, wenn man sie mit der gepulverten Substanz reibt. Im elektrischen Ofen lässt sich das Silicid verflüchtigen.

Chemische Eigenschaften. Dieses Rutheniumsilicid ist eine sehr beständige Verbindung. Von Fluor wird es jedoch bereits in der Kälte unter lebhafter Feuererscheinung angegriffen. Chlor wirkt bis gegen 500° langsam und unvollständig ein. Bei Rothgluth erfolgt die Reaction aber mit erheblicher Wärmeentwicklung. Doch ist auch bei höherer Temperatur die Zerlegung keine vollständige. Brom- und Jod-Dämpfe reagiren mit dem gepulverten Silicid bei 600° langsam; im übrigen ist ihre Wirkung der des Chlors ähnlich.

¹⁾ Wenn man bei diesem Verfahren eine grössere Menge Kupfer anwendet, so bildet sich ein anderes Silicid, welches weniger Silicium enthält und im Chlorstrom schon bei ziemlich schwachem Erhitzen verflücht.

Erhitzt man das Rutheniumsili- cid im Sauerstoffstrom rasch auf hohe Temperatur, so verbrennt es mit hellem Glanze. Im übrigen wird es von Oxydationsmitteln, z. B. geschmolzenem Kaliumchlorat, bei andauernder Einwirkung allmählich zerstört, jedoch ohne Feuererscheinung. Man bemerkt hierbei den Geruch des Peroxyds, RuO_4 . Geschmolzenes Kalumbichromat greift nur langsam an.

Schwefeldämpfe zersetzen das Silicid bei dunkler Rothgluth, auch beim Erhitzen mit Natrium und Magnesium wird es zerstört.

Das Rutheniumsili- cid wird von allen Säuren selbst bei ihrem Siedepunkt nicht angegriffen, und das Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure, welches in der Kälte wirkungslos ist, reagirt in der Wärme nur äusserst langsam.

Geschmolzenes Aetzkali und Pottasche greifen das Silicid schwieriger an als das Metall. Gleiches gilt von einem Gemisch dieser Agentien mit Salpeter. Geschmolzenes Kaliumbisulfat wirkt langsam ein unter Bildung von Perruthenat. Bekanntlich wird Ruthenium von Kaliumhypochlorit sehr leicht gelöst, eine solche Lösung greift aber die Silicidkrystalle nicht an.

Diese Beständigkeit des Rutheniumsili- cids gegenüber Hypochloritlösungen einerseits und gegen ein Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure andererseits beweist deutlich, dass unsere neue Verbindung weder Metall noch Silicium in freiem Zustande enthält.

Analyse. Die Analyse ist ziemlich schwierig. Um das Rutheniumsili- cid zu zerlegen, haben wir einen Kunstgriff angewendet, den Joly in seinen schönen Untersuchungen über die Verbindungen des Rutheniums angegeben hat¹⁾. Wir liessen auf eine gewogene Substanzmenge ein Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd einwirken, welches trocken, sowie völlig frei von Sauerstoff war und das Chlor in grossem Ueberschuss enthielt. Es ist nothwendig, die Reaction unterhalb der Rothgluth vor sich gehen zu lassen, weil sonst Rutheniumchlorid sublimirt, welches sich fest an die Glaswände anhängt und wegen seiner Unlöslichkeit kaum quantitativ aus dem Rohr herauszubringen ist. Das Siliciumchlorid, welches bei dieser Reaction entsteht, wird aufgefangen und in Kieselsäure umgewandelt, aus deren Gewicht sich die Menge des in der Verbindung enthaltenen Siliciums ergibt. Das Gemisch von Rutheniumchlorid und einem etwaigen Rest unangegriffenen Silicids (der übrigens sehr gering ist) erhitzt man im Wasserstoffstrom, um das Rutheniumchlorid in Metall zu verwandeln; dann lässt man im Kohlensäurestrom erkalten und wägt. Man behandelt darauf das Ganze mit einer warmen Hypochloritlösung, welche das Ruthenium

¹⁾ A. Joly, Compt. rend. 114, 191 [1892].

auflöst und unangegriffenes Silicid zurücklässt. Die Differenz zwischen beiden Wägungen ergibt das Gewicht des Rutheniums.

Bei den meisten unserer Analysen war die Zersetzung von 0.2 g Silicid nach 1½-stündiger Behandlung eine vollständige. Wir erhielten so die folgenden Daten:

	I	II	III	IV	Ber. für Ru Si
Ruthenium	77.94	77.65	—	77.98	78.17
Silicium	—	70.17	22 10	21.03	21.83

Zusammenfassung. Ruthenium verbindet sich bei seiner Schmelztemperatur leicht mit dem Silicium und liefert ein Silicid von der Formel RuSi, welches die Dichte 5.40 besitzt, sehr schön kristallisiert ist, grosse Härte besitzt und gegen die meisten Agentien sehr beständig ist.

Paris, 27. Juli 1903. Sorbonne, Laboratoire de chimie générale.

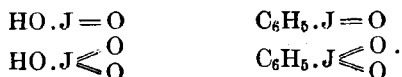
508. C. Harries: Nachtrag zur Mittheilung über Oxydationen mit Ozon¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. August 1903.)

Verhalten von Ozon gegen Jodbenzol. Lässt man durch Jodbenzol längere Zeit ozonisirten Sauerstoff streichen, so färbt sich dasselbe braun, und beim Verdunsten des unveränderten Jodbenzols hinterbleibt ein fester, brauner Körper. Wird dieser mit Chloroform und wenig verdünnter Salzsäure behandelt, dann scheidet sich Jodosobenzol in schönen Nadeln ab, welches alle von Willgerodt beschriebenen Eigenschaften anzeigt. Die Bildungsweise ist nicht so glatt, dass sie der älteren aus dem Trichlorid vorgezogen werden könnte, dagegen ist sie theoretisch von einigem Interesse.

Es ist bekannt, dass Jod durch Ozon zu Jodsäureanhydrid oxydirt wird; entsprechend diesem Vorgange sollte man eigentlich auch die Bildung von Jodobenzol aus Jodbenzol erwarten, da dieses der Jodsäure entspricht:



Die Gegenwart von Jodobenzol unter den Oxydationsproducten des Jodbenzols durch Ozon ist aber nicht nachgewiesen worden.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1933 [1903].