

0.68 g in je 10 ccm Methylalkohol gelöst und im 2-dm-Rohr geprüft. Das α -Jodid zeigte $\alpha = +1^\circ$, mithin $[\alpha]_D^{15} = +7.35^\circ$, für das β -Jodid war $\alpha = +1.5^\circ$, also $[\alpha]_D^{15} = +11.03^\circ$.

Auch aus der *d*-Base ist die α -Verbindung in reichlicherer Menge entstanden.

Schließlich stellten wir aus gleichen Mengen der Antipoden die inaktiven Verbindungen dar. Gleiche Mengen der *d*- und *l*- α -Verbindung, in Methylalkohol gelöst, geben beim Verdunsten Krystalle, die zunächst unscharf, aber höher als die Komponenten schmelzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten sie den Schmp. 202° . Die beiden β -Verbindungen hingegen zeigen beim Vermischen zunächst einen niedrigeren, ebenfalls unscharfen Schmelzpunkt, der sich aber nach dem Umkrystallisieren wieder auf den des aktiven β -Jodids, 205° , einstellt. Dieselbe Erscheinung ist auch bei anderen aktiven und racemischen Verbindungen des asymmetrischen Stickstoffs beobachtet worden¹⁾.

95. A. Gutbier und H. Zwicker: Über Halogenosalze des Rutheniums.

[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium des Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Februar 1907.)

(Gelegentlich einer, an die Arbeiten von Jas. Lewis Howe²⁾ sowie A. Gutbier und C. Trenkner³⁾ anschließenden Untersuchung, über die hoffentlich bald berichtet werden kann, haben wir uns mit dem Studium von Doppelsalzen der Rutheniumhalogenide mit Halogenhydraten organischer Basen, von denen bisher nur ein Chinolinsalz, $RuCl_5(C_9H_7N.H)_2$, beschrieben worden ist¹⁾, befaßt und wollen im folgenden kurz die erhaltenen Resultate mitteilen³⁾).

Das zunächst verwandte Ruthenium stammte noch von den früheren Arbeiten⁴⁾ her, war also chemisch rein; eine unerklärliche,

¹⁾ H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. **85**, 223 [1904].

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 775 [1901] und **26**, 543, 942 [1904].

³⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **45**, 166 [1905].

⁴⁾ Carl Renz, Ztschr. für anorgan. Chem. **36**, 105 [1903].

⁵⁾ Ausführliche Beschreibungen, sowie die Originalversuchszahlen der Analysen wird die Dissertation von H. Zwicker enthalten.

⁶⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **45**, 166, 243 [1905].

außerordentlich heftige Explosion von Rutheniumtetroxyd¹⁾ beraubte uns aber fast unseres gesamten Materials, und nur der großen Liebenswürdigkeit des Hrn. W. C. Heräus, der uns eine ansehnliche Menge von chemisch reinem Metall²⁾ zur Verfügung stellte, haben wir es zu verdanken, daß wir uns auch weiter mit diesem interessanten Elemente beschäftigen können.

Nach Ausarbeitung einer Methode³⁾ zum Aufschließen von Ruthenium⁴⁾ und zur Überführung des Metalls in die löslichen Halogenverbindungen haben wir gefunden, daß sich merkwürdigerweise beim Ruthenium am leichtesten Doppelsalze von der Zusammensetzung $RuX_4 \cdot 2RNH_2 \cdot HX$ also $RuX_6 \cdot (RNH_3)_2$, nach Alfred Werners⁵⁾ Nomenklatur Hexahalogenorutheneate, im Zustande größter Reinheit darstellen lassen, während die sich von den Ruthenihalogeniden RuX_3 ableitenden Halogenosalze eine merkwürdige Zusammensetzung besitzen und daher noch näher untersucht werden.

Die Derivate der Ruthenehalogenide lassen sich auf zwei Arten gewinnen: a) man sättigt die betr. Ruthenihalogenidlösung mit dem Halogen und vermischt sie mit einer Lösung des Halogenhydrats der gewünschten Base oder b) man vermischt die Ruthenihalogenidlösung mit der Lösung des Halogenhydrats, löst einen etwa entstehenden Niederschlag in verdünnter Halogenwasserstoffsäure auf und leitet über die klare Flüssigkeit unter Kühlung Chlorgas bezw. Bromdampf⁶⁾.

In beiden Fällen⁷⁾ scheiden sich die Halogenosalze alsbald in Form prächtig gefärbter, schön krystallisierender und sehr beständiger,

¹⁾ Vergl. H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray, Ann. Chim. Phys. [5] 4, 537 [1875] und Jas. Lewis Howe, Chem. News 78, 269 [1898].

²⁾ In dem uns übersandten, über das Tetroxyd gereinigten Material konnten fremde Metalle nicht nachgewiesen werden.

³⁾ Dieselbe, in der Dissertation von H. Zwicker beschrieben, deckt sich im allgemeinen mit dem früher — Ztschr. für anorgan. Chem. 45, 166 [1905] — angegebenen Verfahren, ist aber durch die Konstruktion eines nur aus Glas bestehenden, handlichen Apparats wesentlich verbessert worden.

⁴⁾ Die von mir früher — Ztschr. für anorgan. Chem. 45, 260 [1905] — gemachte Angabe, daß die auf die Dauer für jeden einfach unerträglichen Dämpfe des Rutheniumtetroxyds den Organismus nicht angreifen, hat eine Einschränkung zu erfahren; die schweren Vergiftungserscheinungen, unter welchen Hr. H. Zwicker beim Arbeiten mit chlorfreiem Tetroxyd zu leiden hatte, zeigen, daß die Einwirkung dieses Oxyds auf den Organismus individuell ist.

⁵⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

⁶⁾ Natürlich lassen sich so auch Chlorbromo- bezw. Bromchlorosalze gewinnen, die aber nicht durch Beständigkeit ausgezeichnet sind.

⁷⁾ Unsere Analysenprodukte haben wir meist nach a) dargestellt.

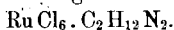
schwer löslicher Niederschläge aus, die sich in Wasser unter mehr oder weniger weitgehender Zersetzung lösen; von der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure werden sie aber unzersetzt aufgenommen und können aus ihr, falls sie freies Chlor bezw. Brom enthält, sogar umkrystallisiert werden.

Die Chlorosalze sind durch grünliche Farbe ausgezeichnet und lassen das Licht bei der mikroskopischen Betrachtung mit violett-roter Farbe durch; sie lösen sich in Salzsäure mit rotbrauner Färbung. Die Bromosalze dagegen sind dunkelblauschwarz bis schwarz gefärbt und werden von Bromwasserstoffsäure mit prächtig dunkelblauer Färbung aufgenommen.

Wir analysierten sämtliche Produkte in lufttrockenem Zustande in der früher¹⁾ beschriebenen Weise; die Halogenbestimmungen verdanken wir Hrn. Dr. H. Weil in München, dem wir für die sehr exakte Unterstützung auch hier verbindlichst danken.

Experimenteller Teil.

1. Methylammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[\text{CH}_3\text{.NH}_3]_2$, bildet dunkelgrünlichbraun gefärbte sechseckige Blättchen.

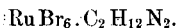


Ber. N 7.42,

Ru 26.86.

Gef. » 7.94, 7.58, 7.74, 7.55, » 27.26, 27.50, 26.07, 26.97, 26.96, 27.31,
27.03, 27.23, 27.10, 27.23, 26.61, 26.93,
27.37, 27.39, 26.99, 26.98.

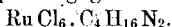
2. Methylammonium-hexabromorutheneat, $\text{RuBr}_6[\text{CH}_3\text{.NH}_3]_2$, wurde in Gestalt schwarzgefärbter, glitzernder Blättchen erhalten.



Ber. C 3.72, H 1.87, N 4.35, Ru 15.75.

Gef. » 4.50, » 2.80, » 4.39, » 15.89, 16.02, 15.94, 15.98, 15.77,
15.95, 15.94, 16.09, 16.10, 15.89.

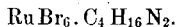
3. Dimethylammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2$, stellt prächtig glitzernde, tief dunkelgrün gefärbte Nadeln dar.



Ber. N 6.90, Ru 25.04

Gef. » 7.12, 7.00, » 24.86, 24.94, 25.60, 24.99, 24.96,
24.98, 24.94, 24.91, 25.09.

4. Dimethylammonium-hexabromorutheneat, $\text{RuBr}_6[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2$, wurde in Gestalt blauschwarz gefärbter, fein verfilzter Nadeln gewonnen.

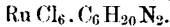


Ber. Ru 15.09.

Gef. » 14.68, 14.91, 15.74, 15.00, 14.92, 15.78, 15.34, 15.09, 14.97.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 46, 23 [1905].

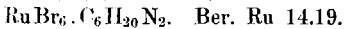
5. Trimethylammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2$, bildet tief dunkelgrüne, fast schwarz gefärbte Nadeln.



Ber. Ru 23.73.

Gef. » 23.73, 23.65, 23.60, 23.67, 23.62, 23.20, 23.46.

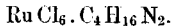
6. Trimethylammonium-hexabromorutheneat, $\text{RuBr}_6[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2$, scheidet sich in Form verfilzter, blauschwarz gefärbter Nadeln ab.



Ber. Ru 14.19.

Gef. » 14.00, 15.21, 14.98, 14.05, 14.20.

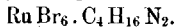
7. Äthylammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]_2$, stellt prächtig grün schimmernde, glänzende Nadeln dar.



Ber. C 11.81, H 3.97, N 6.91, Ru 25.01.

Gef. » 12.64, » 4.30, » 7.21, 6.76, » 25.10, 25.35, 24.86, 25.25, 24.50,
24.69, 24.66, 24.75, 24.89, 24.95.
24.50, 24.60, 24.99.

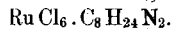
8. Äthylammonium-hexabromorutheneat, $\text{RuBr}_6[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]_2$, bildet prächtig blauschwarz gefärbte Nadeln.



Ber. C 7.13, H 2.39, N 4.17, Br 71.22, Ru 15.10.

Gef. » 7.90, » 2.65, » 4.25, » 70.85, » 14.93, 15.18, 15.23, 15.04, 15.47.
14.99, 15.00, 15.17, 15.22, 14.94.

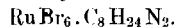
9. Diäthylammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2$, wird in Form braungrün gefärbter, glänzender Blättchen abgeschieden.



Ber. C 20.75, H 5.36, N 6.07, Ru 21.98.

Gef. » 21.12, » 5.82, » 6.40, 6.01, 6.12, » 21.06, 21.97, 21.70, 21.43.
21.46, 21.41, 21.29.

10. Diäthylammonium-hexabromorutheneat, $\text{RuBr}_6[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2$,



Ber. C 13.16, H 3.31, N 3.85, Ru 13.94.

Gef. » 13.25, » 3.71, » 3.95, » 13.99, 13.81, 14.13, 13.54, 13.60,
13.23, 13.78, 13.81, 13.96.

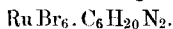
11. Propylammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3]_2$, scheidet sich in Gestalt dunkelgrün gefärbter, glitzernder Nadelchen ab.



Ber. N 6.46, Ru 23.40.

Gef. » 6.63, 6.62, » 22.69, 23.31, 23.49, 23.52, 23.58,
23.86, 23.21, 23.13, 23.49, 23.43.

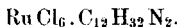
12. Propylammonium-hexabromorutheneat, $\text{RuBr}_6[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3]_2$, bildet blauschwarz gefärbte, feine, verfilzte Nadelchen.



Ber. C 10.26, H 2.87, N 4.00, Ru 14.49.

Gef. » 10.80, » 3.20, » 3.60, » 14.71, 14.00, 14.06, 14.04,
13.92, 14.28, 14.89.

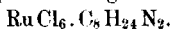
13. Dipropylammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[(\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{NH}_3]_2$,
schied sich in Form von dunkel, fast schwarzgrün gefärbten Nadeln ab.



Ber. Ru 19.61.

Gef. » 19.73, 20.07, 19.96, 19.97, 19.84, 19.78.

14. *i*-Butylammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_3]_2$,
stellt prachtvoll glänzende, tief dunkelgrün gefärbte Blättchen dar.



Ber. C 20.75, H 5.23, N 6.07, Cl 45.98, Ru 21.98.

Gef. » 21.53, » 5.54, » 6.23, 6.05, » 45.16, » 21.57, 21.56, 21.51, 21.54,
22.02, 21.60, 22.01.

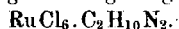
15. *i*-Butylammonium-hexabromorutheneat, $\text{RuBr}_6[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_3]_2$,
wurde in Form glänzender, blauschwarz gefärbter, fein verfilzter Nadeln ge-
wonnen.



Ber. C 13.16, H 3.32, N 3.85, Br 65.75, Ru 13.93.

Gef. » 13.24, » 3.43, » 4.19, » 66.20, » 13.61, 13.46, 13.70, 13.43, 13.99,
13.95, 13.73, 14.37, 14.37.

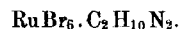
16. Äthylendiammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_6]$,
bildet glänzend grün gefärbte Nadeln.



Ber. N 7.46, Ru 27.01.

Gef. » 7.46, 7.52, 7.38, » 26.73, 26.85, 26.96, 27.86, 26.96,
26.77, 27.02, 26.88, 26.92.

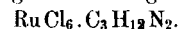
17. Äthylendiammonium-hexabromorutheneat, $\text{RuBr}_6[\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_6]$,
schied sich in Gestalt schwarz gefärbter, glänzender Nadeln ab.



Ber. C 3.73, H 1.57, N 4.36, Ru 15.96.

Gef. » 4.38, » 1.96, » 4.47, 4.48, » 16.29, 16.29, 16.16, 15.60, 16.41,
16.38, 16.26, 15.95, 15.96.

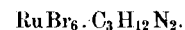
18. Propylendiammonium-hexachlororutheneat, $\text{RuCl}_6[\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{N}_2\text{H}_6]$,
bildet grünschwarz gefärbte Nadeln.



Ber. C 9.24, H 2.85, N 7.21, Ru 26.10.

Gef. » 9.78, » 3.38, » 7.78, » 25.74, 25.70, 25.70, 25.93,
25.93, 25.58, 25.98, 25.97.

19. Propylendiammonium-hexabromorutheneat, $\text{RuBr}_6[\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{N}_2\text{H}_6]$,
wurde in Form bläulichschwarz gefärbter Nadeln erhalten.



Ber. H 1.69, Ru 15.49.

Gef. » 1.73, » 15.73, 15.22, 15.50, 15.69, 15.71, 15.87.