

### 38. A. Gutbier: Über Hexahalogeno-rutheneate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Januar 1911.)

Bei einer Untersuchung der Alkali-halogenosalze des Rutheniums, über die ich demnächst an anderer Stelle berichten werde, habe ich mit Hrn. F. Falco gefunden, daß die von H. Zwicker und mir<sup>1)</sup> beschriebene Methode zur Darstellung von Hexahalogeno-rutheneaten bei den Alkaliverbindungen versagt.

Worauf das beruht, kann heute mit Sicherheit noch nicht gesagt werden, da erst noch andere Platinmetalle auf diese Reaktion geprüft werden müssen. Ich will deshalb vorläufig auch noch nicht auf irgend welche Deutung dieser auffälligen Tatsache eingehen, möchte aber kurz bemerken, daß von Hrn. H. Zwicker auf meine Veranlassung angestellte Versuche, Pentahalogenorutheneate organischer Ammoniumverbindungen auf übliche Weise zu bereiten, erfolglos waren. Andererseits lassen sich Alkali-hexahalogenorutheneate, wie aus einer bereits weit fortgeschrittenen Untersuchung hervorzugehen scheint, nur auf Umwegen gewinnen.

Zur experimentellen Prüfung dieser Fragen war es zunächst notwendig, die von H. Zwicker und mir begonnene Untersuchung durch Darstellung einiger neuer Hexahalogenorutheneate von mir jetzt zugänglich gewordenen organischen Ammoniumverbindungen zu vervollständigen. Hr. G. A. Leuchs hat sich dieser Aufgabe unterzogen, und ich will die von ihm bereiteten Anlagerungsverbindungen im Folgenden mit wenigen Worten beschreiben.

Die Darstellung der Produkte erfolgte nach den beiden schon mitgeteilten Verfahren, und die allgemeinen Eigenschaften der Präparate entsprechen vollkommen denen der bereits beschriebenen Verbindungen. Zur Charakterisierung der neu gewonnenen Hexahalogenorutheneate genügen daher, unter Hinweis auf die von H. Zwicker und mir publizierte Abhandlung, die folgenden kurzen Angaben.

#### Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von G. A. Leuchs.)

##### I. Triäthylammonium-hexachlororutheneat,



Krystallisiert langsam in großen und breiten, schwarzroten Platten aus.

$C_{12}H_{32}N_2RuCl_6$ . Ber. Ru 19.61. Gef. Ru 19.64, 19.92.

<sup>1)</sup> B. 40, 690 [1907].

II. Triäthylammonium-hexabromorutheneat,  $[(C_2H_5)_3NH]_2 Ru Br_6$ .  
Wurde nur in sehr geringen, zur Analyse nicht ausreichenden Mengen in Form schwarzer, ziemlich großer Platten erhalten.

III. Isopropylammonium-hexachlororutheneat,  
 $[C_3H_7.NH_2]_2 Ru Cl_6$ .

Bildet glitzernde, dunkelgrünlich braune, gezackte Spieße und Nadeln. Eine zweite Krystallisation lieferte schwarze, verfilzte Nadelchen.

$C_6H_{20}N_2RuCl_6$ . Ber. Ru 23.39. Gef. Ru 23.57, 23.08.

IV. Isopropylammonium-hexabromorutheneat,  
 $[C_3H_7.NH_2]_2 Ru Br_6$ .

Scheidet sich in Form dunkel blauschwarzer, zarter Nadeln ab.  
 $C_6H_{20}N_2RuBr_6$ . Ber. Ru 14.49. Gef. Ru 14.48.

V. *n*-Butylammonium-hexachlororutheneat,  $[C_4H_9.NH_2]_2 Ru Cl_6$ .

Stellt dunkel grünlichbraune, breite und glitzernde Nadeln und Spieße dar.

$C_8H_{24}N_2RuCl_6$ . Ber. Ru 21.98. Gef. Ru 22.25.

VI. *n*-Butylammonium-hexabromorutheneat,  
 $[C_4H_9.NH_2]_2 Ru Br_6$ .

Wurde in Gestalt glänzender, tief blauschwarzer, zarter Nadeln gewonnen.

$C_8H_{24}N_2RuBr_6$ . Ber. Ru 13.94. Gef. Ru 13.52, 14.04.

VII. Benzylammonium-hexachlororutheneat,  
 $[C_6H_5.CH_2.NH_2]_2 Ru Cl_6$ .

Bildet grünstichig braune, feine und glitzernde, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

$C_{14}H_{20}N_2RuCl_6$ . Ber. Ru 19.16. Gef. Ru 18.76.

VIII. Benzylammonium-hexabromorutheneat,  
 $[C_6H_5.CH_2.NH_2]_2 Ru Br_6$ .

Scheidet sich in Form schwarzer, zarter, verfilzter Nadelchen ab.  
 $C_{14}H_{20}N_2RuBr_6$ . Ber. Ru 12.76. Gef. Ru 13.21.

IX. Pyridinium-hexachlororutheneat,  $[C_5H_5:NH]_2 Ru Cl_6$ .

Wurde nur sehr schwer in Gestalt brauner, sehr kleiner Nadeln gewonnen.

$C_{10}H_{12}N_2RuCl_6$ . Ber. Ru 21.43. Gef. Ru 20.84.

X. Pyridinium-hexabromorutheneat,  $[\text{C}_5\text{H}_5:\text{NH}]_2\text{RuBr}_6$ .

Bildet hell blauschwarze, kleine Nadelchen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{RuBr}_6$ . Ber. Ru 13.71. Gef. Ru 13.27.

XI.  $\alpha$ -Picolinium-hexachlororutheneat,  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2):\text{NH}]_2\text{RuCl}_6$ .

Scheidet sich in bronzeglänzenden, kleinen Blättchen ab, die durch seidenähnlichen Glanz ausgezeichnet sind.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{RuCl}_6$ . Ber. Ru 20.22. Gef. Ru 19.26, 19.26.

XII.  $\alpha$ -Picolinium-hexabromorutheneat,  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2):\text{NH}]_2\text{RuBr}_6$ .

Wurde in prächtig glänzenden, blauschwarzen Nadeln gewonnen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{RuBr}_6$ . Ber. Ru 13.22. Gef. Ru 13.81.

Diese Versuche wurden durch eine gütige Spende der Jubiläumstiftung der deutschen Industrie ermöglicht.

Erlangen, im Januar 1911.

## 39. A. Gutbier: Über Hexachloro-osmeate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Januar 1911.)

Da Hexachloroosmeate aromatischer Ammoniumverbindungen bisher noch nicht beschrieben worden waren, habe ich sie im Anschluß an die im vorigen Jahre mitgeteilte Arbeit<sup>1)</sup> durch Hrn. P. Walbinger systematisch untersuchen lassen.

Die Chlorosalze wurden durch Umsetzung der berechneten Mengen von Natrium-hexachloroosmeat, das man aus chemisch reinem, von der Firma W. C. Heraeus in Hanau geliefertem Osmium darstellte<sup>2)</sup>, mit den aromatischen Ammoniumchloriden, die aus den von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Basen frisch bereitet wurden, als prächtig krystallisierende und schön farbige Niederschläge gewonnen. Sie konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure ohne Schwierigkeiten gereinigt werden<sup>3)</sup>.

Die Verbindungen sind größtenteils ausgezeichnet krystallisiert erhalten worden. Hr. Prof. Dr. H. Lenk war wiederum so freundlich, die Präparate krystallographisch zu untersuchen und die im ex-

<sup>1)</sup> B. 43, 3234 [1910].      <sup>2)</sup> B. 42, 4240 [1909].

<sup>3)</sup> Im Folgenden werden nur die umkrystallisierten Präparate berücksichtigt. Betreffs aller Einzelheiten der Untersuchung verweise ich auf die demnächst erscheinende Dissertation meines Mitarbeiters.