

**460. W. Fuchs und E. Honsig:
Zu den Lignin-Untersuchungen von E. Schmidt.**

(Eingegangen am 1. November 1926.)

In diesen „Berichten“ hat in den letzten Jahren Erich Schmidt¹⁾, unterstützt von einer größeren Zahl von Mitarbeitern, eine Reihe von Untersuchungen über Lignin veröffentlicht. Bei diesen Untersuchungen wurde Pflanzenmaterial durch Behandlung mit einem neuen Reagens, nämlich Chlordioxyd, in Wechselwirkung mit Natriumsulfit aufgeschlossen; durch diesen Aufschluß wird das Material in unlösliche „Skelettsubstanz“ und lösliches „Lignin“ (oder „Inkrusten“) zerlegt. Durch das Studium der Präparate, die Schmidt als dem Lignin der Pflanze angehörig betrachtet, glaubt er zu einer Lösung des Lignin-Problems gekommen zu sein.

Schmidts Ansichten und Bezeichnungen sind nicht ohne Widerspruch geblieben. E. Heuser und O. Merlau²⁾ stellen fest, daß zwischen der neuen Arbeitsweise von E. Schmidt und dem altbekannten Verfahren von Cross und Bevan, bei welchem Pflanzenmaterial durch abwechselnde Behandlung mit Chlor und Alkali aufgeschlossen wird, eine weitgehende Analogie in Verfahren und Ergebnis besteht. In beiden Fällen resultiert nämlich eine Roh-Cellulose („Rohfaser“), welche noch beträchtliche Mengen anderer Polysaccharide, Pentosane und Hexosane, enthält. Pentosane finden sich nach den genannten Autoren auch in den aufgearbeiteten Lösungen von Schmidts Aufschluß. Die Summe aller ermittelten Polysaccharide ergab einen Betrag von etwa 70% der Holzsubstanz, wobei der auf 100 fehlende Rest bei rein zahlenmäßiger Betrachtung in der Hauptsache durch das sogenannte Lignin gedeckt wäre.

Die Bezeichnung „Skelettsubstanz“ für die Roh-Cellulose E. Schmidts ist von den Cellulose-Chemikern mit guten Gründen abgelehnt worden. Unter „Lignin“ versteht Schmidt letzten Endes alles, was nicht „Skelettsubstanz“ ist, und er gebraucht die Ausdrücke Lignin und Inkrusten ganz unterschiedslos. Es ist dargelegt worden, daß auch diese Bezeichnungsweise nicht einwandfrei ist³⁾. Das Lignin kann nur einen Teil der Inkrusten bilden, da es von anderen Inkrusten, z. B. Pentosanen und Hexosanen, durch seinen Methoxyl-Gehalt, hohen Kohlenstoff- und verringerten Sauerstoff-Gehalt, Abbau zu Benzol- und Phenol-carbonsäuren, sowie biologische Resistenz sehr wohl unterschieden werden kann.

Das Schicksal dieses so abgegrenzten Lignins bei dem Verfahren von Schmidt schien uns nun aber völlig dunkel zu sein. An diesem Punkte konnte der eine von uns (Fuchs), seit Jahren um das Lignin-Problem bemüht, nicht achtlos vorbeigehen. Wir haben daher die Arbeiten von Schmidt sorgfältig nachgearbeitet, wobei das Hauptaugenmerk darauf gerichtet war, Klarheit über den Verbleib des Lignins zu gewinnen.

Wir fanden die Angaben von E. Schmidt und seinen Mitarbeitern im Punkte der gewichtsmäßigen Ausbeuten weitgehend bestätigt. Es gelang uns indes nicht, durch einmalige Wechselwirkung von Chlordioxyd und Natriumsulfit nach Schmidt vollständigen Aufschluß von Fichtenholz zu erzielen. Dies war uns erst bei mehrmaliger Behandlung des Aufschlußgutes möglich, wobei wir dann eine Rohfaser zurückbehielten, welche keine Lignin-Reaktionen mehr gab und ihrer Menge nach Schmidts Angaben entsprach.

¹⁾ B. 54, 1860, 3241 [1921], 56, 23, 1430 [1923], 57, 1834 [1924], 58, 1394 [1925]; vergl. auch B. 59, 598 [1926].

²⁾ Cellulose-Chemie 4, 101 [1923].

³⁾ W. Fuchs, Die Chemie des Lignins (Berlin 1926), S. 277—278.

Die gewichtsmäßige Addition der erzielten Ausbeuten in den einzelnen Stadien lieferte uns insgesamt um 90% der ursprünglichen Holzsubstanz. Dieser Umstand läßt zunächst offenbar die Vermutung gerechtfertigt erscheinen, daß in der Ausbeute auch das Lignin des ursprünglichen Holzes ganz oder zu einem erheblichen Betrage enthalten sei. Und hier scheint auch die Ursache zu liegen, welche Hrn. Schmidt sehr in die Irre geführt hat. Denn die erwähnte Vermutung erwies sich nicht als berechtigt.

Dies wurde klar, als wir den Verlauf des Aufschlusses durch alle seine Stadien mit Hilfe von Elementaranalysen verfolgten. Hierbei ergab sich, daß sämtliche Präparate ohne Ausnahme einen im Vergleiche mit der ursprünglichen Holzsubstanz überaus verringerten Kohlenstoff-Gehalt aufwiesen. Verfolgt man das Schicksal des in einer bestimmten Probe anwesenden Kohlenstoffes in dieser Weise, so findet man, daß der ursprünglich vorhandene Kohlenstoff bei Addition aller gefaßten Präparate nur zu etwa drei Vierteln wiedergefunden wird. Hält man nun die Gewichtsmengen der anfallenden Präparate mit den Aussagen der Elementaranalysen zusammen, so sieht man, daß bei dem Aufschluß einerseits zerstörende, andererseits hydrolysierende und oxydierende Einflüsse tätig sind. Die ersteren verwandeln einen sehr erheblichen Teil des ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffes in niedrigmolekulare Verbindungen, wie Kohlensäure, Oxalsäure usw. Die letzteren bewirken jedoch durch Anlagerung der Elemente des Wassers an Teile des Aufschlußgutes, daß dieser Verlust bei rein gewichtsmäßiger Feststellung der Ausbeuten verdeckt erscheint. Diese Verdeckung des Sachverhaltes wird behoben, wenn man in der angegebenen Weise die Elementaranalyse zu Rate zieht.

Auch nach dieser, für die Beurteilung des Sachverhaltes wohl schon entscheidenden Feststellung konnte immer noch die Möglichkeit bestehen, daß die Gewichtsverluste an Kohlenstoff nicht oder nicht nur auf Kosten der Lignin-Komponente zu setzen seien, sondern ganz oder zum Teil von anderen Bausteinen der Zellwand getragen würden. Indes ergaben schon die Elementaranalysen für alle untersuchten „Lignin“-Präparate Kohlenstoffwerte meist unter 40%, während sämtliche bekannten Lignin-Präparate, sowie nach der Berechnung auch das genuine Lignin um 60% Kohlenstoff enthalten müssen. Des weiteren wurden aber außer dem Kohlenstoff-Gehalt auch die Methoxyl-Gehalte durch alle Stadien hindurch quantitativ verfolgt. Hierbei ergab sich, daß der Methoxyl-Gehalt, der für das genuine Lignin um 20% beträgt, der weiter auch für alle Isolierungsformen des Lignins um 15% herumliegt, im Laufe des Schmidtschen Ganges bereits in den ersten Stadien außerordentlich herabsinkt und schließlich vollständig verschwindet. Auch die Phloroglucin-Zahlen der Präparate⁴⁾ werden schließlich nahezu Null. Demnach besteht eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit dafür, daß derjenige Membran-Baustein, den man mit Recht als Lignin bezeichnen kann, bei dem Gange von Schmidt zum weitaus überwiegenden Teile zerstört wird. Von diesem Lignin mag jedoch ein geringer Teil in weitgehend veränderter Form faßbar bleiben. Jedenfalls besteht nach den angegebenen Tatsachen nicht mehr die Berechtigung, Präparate erheblicher Gewichtsmenge mit E. Schmidt als „Polysaccharide des Lignins“ zu bezeichnen. Es handelt sich vielmehr in diesen Präparaten ganz einfach um Polysaccharide

⁴⁾ vergl. W. Fuchs, Die Chemie des Lignins (Berlin 1926), S. 53ff. und 81.

des Holzes oder, wohl noch besser, um Umwandlungsprodukte derartiger Polysaccharide.

Diese allgemeinen Ergebnisse unserer Studien haben wir dann noch in verschiedener Richtung weiter gesichert. Es ist gezeigt worden, und in seiner 6. Mitteilung erwähnt dies nunmehr auch E. Schmidt, daß im Lignin Phenol-Komplexe irgendwie enthalten sind. Wir haben daher die Einwirkung von Chlordioxyd auf Phenole studiert und hatten unsere Untersuchung zum größten Teile beendet, als auch Hr. Schmidt in seiner letzten Mitteilung über solche Versuche berichtete. Wir verzichteten deshalb auf Publikation im einzelnen und bemerken nur, daß wir in völliger Übereinstimmung mit Schmidt fanden, daß die verschiedensten Phenole bei der Einwirkung von Chlordioxyd durchaus zerstört werden, wobei Kohlensäure, Oxalsäure, Maleinsäure und, wie wir fanden, auch Ameisensäure auftritt. Aber nicht nur Phenole wie Phenol, Salicylsäure, Brenzcatechin, Protocatechualdehyd, Protocatechusäure, sondern auch partiell methylierte Phenole, wie Guajacol, Vanillin, Vanillinsäure, hielten dem Angriff des Chlordioxydes nicht stand. Verbindungen vom Typus des Guajacolcarbonates fanden wir resistent.

Die Betrachtung des chemischen Tatsachenmaterials führt übrigens zu dem Schluß, daß das in der Pflanze enthaltene Lignin, welches wir „genuines Lignin“ nennen, mit seinen Isolierungsformen nicht völlig übereinstimmt. Dies fanden wir auch bestätigt, als wir verschiedene Lignin-Präparate mit Chlordioxyd behandelten. Von den im experimentellen Teil gegebenen Daten seien die über das Lignin Willstätter hervorgehoben. Dieses Präparat wird schon bei einmaliger Einwirkung von Chlordioxyd zu einem erheblichen Teile in wasserlösliche Produkte verwandelt. Andererseits konnte man annehmen, gerade in diesem Präparate, in welchem verschiedentlich Polysaccharide aufgefunden wurden, Schmidts „Polysaccharide des Lignins“ zu finden. Bei der Behandlung des durch Chlordioxyd veränderten Präparates mit Alkohol hinterblieb in der Tat in einer Menge von etwa 16% des Ausgangsgewichtes ein Produkt, welches Polysaccharid-Reaktionen gab. Dieses Präparat verhältnismäßig nicht beträchtlicher Menge würde demnach, wie es scheint, die Bezeichnung „Polysaccharide des Lignins“ in gewisser Hinsicht rechtfertigen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß bei dem Aufschlusse nach E. Schmidt mit Chlordioxyd und Natriumsulfit Präparate erhalten werden, deren Gesamtgewicht, auf aschenfreie Substanz bezogen, von dem Gewichte des Ausgangsmaterials nicht wesentlich verschieden ist. Bei dem Aufschluß sind trotzdem zerstörende, oxydierende, sowie hydrolysierende Einflüsse am Werk. Die Elementaranalysen des Ausgangsmaterials und der aus ihm gewonnenen Präparate beweisen, daß rund ein Viertel des ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffes bei dem Aufschluß zerstört, d. h. zu Kohlensäure, Oxalsäure u. ä. oxydiert worden ist. Die Methoxyl-Bestimmungen der Präparate zeigen, daß im Laufe des Ganges der ursprüngliche Methoxyl-Gehalt völlig verschwindet. Demnach muß die festgestellte Zerstörung zum großen Teil auf Kosten des Lignins zu setzen sein. Die Elementaranalysen zeigen auch weiter, daß, falls in den Präparaten doch einzelne Anteile dem Lignin zuzuschreiben wären, diese nach der Elementarzusammensetzung von dem ursprünglichen Lignin durchaus verschieden sein müssen. Nach all dem erscheint es ziemlich sicher, daß bei dem Aufschluß nach Schmidt das Lignin

zum allergrößten Teile durch Zerstörung verschwindet. Dies ist auch durch die Erfahrungen mit Phenolen zu stützen. Nach den Erfahrungen mit einzelnen Lignin-Präparaten bleibt möglich, daß auch Lignin zu einem kleinen Teile Polysaccharide liefern könnte. Doch bleibt deren Menge weit hinter Schmidts Meinungen zurück, und die Sache würde weitere Untersuchung erfordern. Schmidts „Polysaccharide des Lignins“ verdienen diese Bezeichnung nicht; es handelt sich bei ihnen um Polysaccharide des Holzes bzw. Umwandlungsprodukte solcher.

Beschreibung der Versuche.

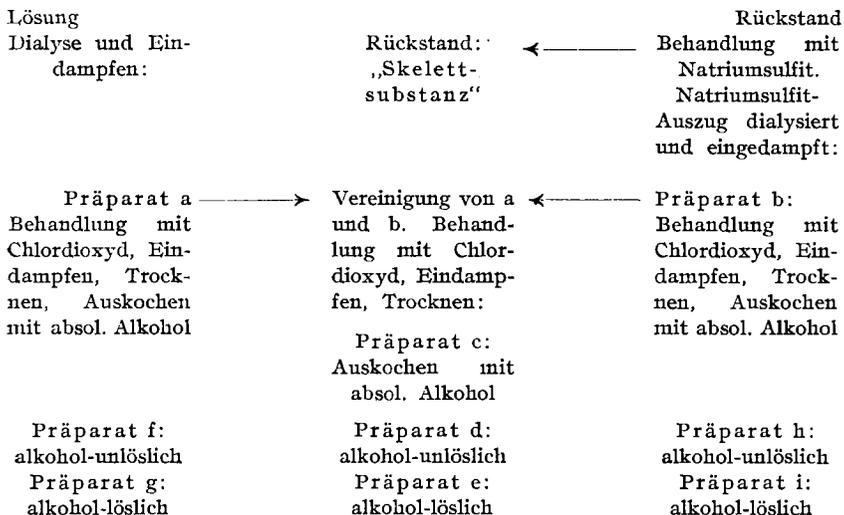
Ausführung des Ganges von Schmidt.

Wir teilen nur unsere auf Fichtenholz bezüglichen Versuche mit. Statt die von Schmidt gegebenen Arbeitsvorschriften nochmals abzdrukken, begnügen wir uns mit der ausdrücklichen Hervorhebung, daß wir uns in allen Punkten peinlich an diese Vorschriften gehalten haben. Die Vorbehandlung des Rohmaterials, Bereitung und Anwendungsweise der Chlordioxyd-Lösung, die Extraktion des Aufschluß-Rückstandes mit Natriumsulfit, Behandlung und Dialyse der Auszüge, Einengen mit dem Fön, schließliche Vereinigung und Weiterbehandlung der Auszugs-Extrakte — dieses alles wurde streng nach Vorschrift nachgearbeitet.

Bei einer Serie von Versuchen führten wir den Gang von Anfang bis zu Ende nach Schmidt durch. Bei einer zweiten Serie von Versuchen machten wir unter gleichfalls peinlicher Einhaltung von Schmidts Vorschriften in jeder einzelnen Station des Ganges halt. Dadurch erhielten wir eine größere Anzahl von Präparaten, wie aus dem nachstehenden Schema hervorgeht.

Arbeitsschema.

Fichtenholz. Behandlung mit Chlordioxyd.



Die „Skelettsubstanz“: Man erhält sie bei einmaliger Durchführung von Schmidts Gang in einer Ausbeute von gewichtsmäßig 73.3 (75.4) % vom Ausgangsmaterial; bei 4-maliger Durchführung des Ganges mit einer und derselben Probe waren die Ausbeuten 60.7 (62.4, 60.7, 60.4) %. Die Zahlen in den Klammern bedeuten Parallelproben. Alle Zahlen beziehen sich auf absolut trocknes, aschen-freies Holz; auf luft-trocknes Holz bezogen, beträgt die Menge der Skelettsubstanz nach dem 4. Aufschluß 55—56 %; sie sinkt dann kaum noch. Die durch einmalige Ausföhrung des Ganges gewonnene Skelettsubstanz ist gelbbraun, noch holzähnlich und gibt mit konz. Schwefelsäure eine Braunfärbung, sonst aber keine Lignin-Reaktionen; das Produkt 4-maligen Aufschlusses gibt auch die Färbung mit Schwefelsäure nicht mehr.

Skelettsubstanzen 4-maligen Aufschlusses: 0.1797 g, 0.2641 g CO₂, 0.1052 g H₂O, 0.0027 g Asche. — 0.1123 g, 0.1700 g CO₂, 0.0753 g H₂O, 0.0015 g Asche.

Aschen-freie Stbst.: 40.72 (41.78) % C, 6.57 (7.50) % H.

Ber. für Cellulose: 44.4 % C, 6.2 % H.

Die Proben auf Oxy-cellulose mit Methylenblau⁵⁾ und Methylorange⁶⁾ verliefen negativ. Die Kupferzahl⁷⁾ wurde zu 3.9 ermittelt. Der Pentosan-Gehalt wurde nach Tollens und Kröber⁸⁾ in der Probe mit 60.7 % Ausbeute zu 7.69 %, in der Probe mit 62.4 % Ausbeute zu 8.8 % ermittelt. Das Vorhandensein alkali-löslicher Bestandteile in der Skelettsubstanz hat schon Schmidt festgestellt.

Die Präparate des Ganges: Die erhaltenen Präparate waren stets sehr aschen-haltig. Im Laufe der Dialyse dringt nämlich Kalk aus dem Leitungswasser in größeren oder geringeren Mengen in die zu dialysierende Flüssigkeit; dieser Kalk kann merkwürdigerweise bei nachfolgender Dialyse gegen destilliertes Wasser kaum noch entfernt werden. Durch Elektrodialyse waren die Aschen-Gehalte beträchtlich herabzudrücken, aber auch nicht ganz zu beseitigen. In extremen Fällen fanden wir Aschen-Gehalte bis zu 50 %; Schmidt gibt in seiner 6. Mitteilung bis zu 30 % an.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ausbeuten an den einzelnen Präparaten des Schemas in Prozenten aschen-freier Substanz, bezogen auf trocknes aschen-freies Ausgangsmaterial, angegeben.

Ausbeuten nach	a	b	d	e	f	h
1-maligem Gang	9.6 (9.5)	9.8 (9.1)	7.3 (7.0)	—	2.9	5.1
Ausbeuten nach						
4-maligem Gang	—	—	17.5 (16.0, 15.8, 19.5)	17.5 (12.1)	—	—

Von den qualitativen Reaktionen der Präparate sei erwähnt, daß in sämtlichen Fällen die Reaktionen mit Phloroglucin-Salzsäure, Anilin-Sulfat Naphthylamin-Chlorhydrat, Millons Reagens negativ ausfielen, die Baeyer-sche Probe positiv. Die Reaktion von Molisch verlief insbesondere bei den in Alkohol unlöslichen Präparaten d, f, h deutlich positiv; es zeigte sich ein purpurroter Ring, beim Umschütteln wurde die Flüssigkeit violett. Wenig deutlich verlief die Probe bei den Präparaten e, g, i; hier zeigten sich braune Ringe und beim Umschütteln braune Färbungen. Keines der Präparate gab eine irgendwie charakteristische Eisenchlorid-Reaktion.

⁵⁾ C. G. Schwalbe und R. Sieber, Chem. Betriebskontrolle usw., S. 229.

⁶⁾ C. G. Schwalbe und E. Becker, B. 54, 545 [1921].

⁷⁾ Schandroch, Papierfabrikant 23, 1. Heft [1925].

⁸⁾ vergl. J. König, Untersuchung usw. III, 448.

Präparat d: 0.1319 g Sbst.: 0.1264 g CO₂, 0.0486 g H₂O, 0.0316 g Asche. — 0.1290 g Sbst.: 0.1225 g CO₂, 0.0476 g H₂O, 0.0307 g Asche. — 0.001687 g Sbst.: 0.03 ccm n/100-Silbernitrat-Lösung (Mikro-Methoxylbest.). — Präparat e: 0.004088 g Sbst.: 0.005146 g CO₂, 0.001584 g H₂O, 0.000902 g Asche. — 0.003461 g Sbst.: 0.06 ccm n/100-Silbernitrat-Lösung. — 0.002554 g Sbst.: 0.04 ccm n/100-Silbernitrat-Lösung (Mikro-Bestimmungen). — Präparat a: 0.003137 g Sbst.: 0.27 ccm n/100-Silbernitrat-Lösung. — Präparat b: 0.002972 g Sbst.: 0.20 ccm n/100-Silbernitrat-Lösung.

		a	b	d	e
nach 4-maligem Gang %	C	—	—	34.35 (33.92)	43.97
	H	—	—	5.38 (5.38)	5.52
	OCH ₃	—	—	—	0.64
nach 1-maligem Gang %	OCH ₃	3.55	2.85	0.7	—

Kohlenstoff-Bilanz des Ganges.

	Holz	Skelett-substanz	d	e	Summe	Differenz Holz-Summe	genuines Lignin ⁹⁾
Gewicht in g	10	6.07	1.75	1.75	9.57	0.43	2.5
Kohlenstoff-Gehalt in %	50	40.72	34.13	43.97	—	—	63.0
Kohlenstoff in %, bezogen auf Holz	100	49.4	11.9	15.4	76.7	23.3	31.5

In dem Beispiel, auf welches sich die Bilanz bezieht, sind also, zahlenmäßig betrachtet, rund drei Viertel vom Kohlenstoff-Gehalt des Lignins verschwunden. In anderen Beispielen fanden wir stets noch größere Kohlenstoff-Verluste. Präparat e wechselt besonders nach Menge und Zusammensetzung.

Untersuchung von Lignin-Präparaten.

Untersucht wurden Salzsäure-Lignin, Alkali-Lignin, sowie dialysierte Lignin-sulfonsäure aus Fichtenholz; auch Fichtenholz selbst in einer Parallelprobe. Je 1 g Lignin-Präparat (5 g Fichtenholz) wurden in einer Flasche mit Bügelverschlus mit so viel Chlordioxyd-Lösung versetzt, daß der Gasraum der Flasche nach Ablauf der Reaktion noch etwas gelb gefärbt war. Hierzu waren jeweils etwa 100 ccm erforderlich. Nach 72 Stdn. wurde von dem eventuellen Rückstand quantitativ abfiltriert, der Rückstand ausgewaschen und gewogen und die Lösung durch Einblasen von Luft vom überschüssigen Chlordioxyd befreit. Sodann wurde sie in einen Claisen-Kolben gespült und im Vakuum auf etwa 50 ccm abdestilliert. Im Destillat, welches in Natronlauge aufgefangen worden war, konnte mittels der Sublimatprobe Ameisensäure nachgewiesen werden. Analog den Untersuchungen mit Phenolen wurde der Destillationsrückstand auf 500 ccm aufgefüllt und hernach in dieser Lösung die vorhandene Oxalsäure, sowie der Permanganat-Verbrauch quantitativ ermittelt.

Von den experimentellen Zahlen bedeutet die erste den Verbrauch des einer Einwage von 0.1 g entsprechenden Volumens Lösung an n/10-KMnO₄-Lösung in siedend heißer, schwefelsaurer Lösung, die zweite g CaO aus 200 ccm bei der Oxalsäure-Bestimmung, die dritte g Rückstand.

⁹⁾ vergl. W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, S. 75.

Fichtenholz: 12.2 (12.6); 0.0072 (0.0076); 3.65 (3.57). — Salzsäure-Lignin: 37.8 (23.4); 0.128 (0.125); 0.6640 (0.6690). — Alkali-Lignin: 35.0 (35.0); 0.0088 (0.0139); 0.333 (0.343). — Lignin-sulfosäure: 50.0 (57.6); 0.0070 (0.0090).

	Fichtenholz	Salzsäure-Lignin	Alkali-Lignin	Lignin-sulfosäure
Rückstand in % der Einwage	71.3 (73.0)	66.4 (66.9)	33.8 (34.3)	—
Oxalsäure in %	0.58 (0.42)	4.76 (5.02)	3.53 (5.58)	2.81 (3.66)
scheinbare Maleinsäure in %	11.5 (12.2)	35.6 (21.6)	37.0 (32.6)	47.7 (54.6)

Die Differenz zwischen Permanganat-Verbrauch und Oxalsäure-Menge ist der Einfachheit halber auf Grund von Erfahrungen bei Phenolen als scheinbare Maleinsäure in Rechnung gestellt.

4.5 g Salzsäure-Lignin wurden mit Chlordioxyd-Lösung in der beschriebenen Weise behandelt. Sodann wurde, ohne Flüssigkeit und Niederschlag zu trennen, das gesamte Reaktionsgemisch vor dem Föhn in einer gewogenen Schale verdampft und nach dem Eintrocknen im Vakuum über Ätzkali und konz. Schwefelsäure wieder gewogen. Es resultierten 5.7 g deutlich aufgehellte Substanz. Von dieser Menge wurden 4.4 g mit absol. Alkohol am Rückflußkühler erschöpfend ausgekocht. Das vorher alkohol-unlösliche Präparat ging hierbei zum allergrößten Teil in Lösung. Unlöslich blieb ein schmutzigweißes, zerreibliches Produkt in einer Menge von 0.73 g. Das Präparat gab eine positive Probe nach Molisch.

461. H. Gall und G. Lehmann: Über die Darstellung von Salzen des zweiwertigen Rutheniums.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 8. November 1926.)

In Fortsetzung einer früheren Mitteilung von H. Gall und W. Manchot¹⁾ über katalytische Hydrierung anorganischer Substanzen haben wir es unternommen, mittels dieser Methode die Frage nach der Wertigkeit des Rutheniums in der „blauen Lösung“, wie man sie durch Reduktion von Lösungen des Ruthenium(III)-chlorids erhält, zu klären. Auf die gesamte bisherige Literatur einzugehen, erübrigt sich, da H. Remy²⁾ eine ausführliche Übersicht über die große Anzahl der in Frage kommenden Arbeiten gegeben hat. Vor kurzem haben W. Manchot und J. König³⁾ die ersten isolierbaren Derivate der zweiwertigen Rutheniumhalogenide in Form ihrer Kohlenoxyd-Verbindungen $RuX_2, (CO)_2$ beschrieben.

Darstellung von Ruthenium(II)-chlorid.

Das Ausgangsmaterial Ruthenium(III)-chlorid wurde nach Krauß und Kükenthal⁴⁾ aus dem Ruthenat über das Hydroxyd durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure dargestellt. Wir wählten diese Methode, da einer-

¹⁾ H. Gall und W. Manchot, B. **58**, 482 [1925].

²⁾ H. Remy, Z. a. Ch. **113**, 229 [1920].

³⁾ W. Manchot und J. König, B. **57**, 2130 [1924].

⁴⁾ Krauß und Kükenthal, Z. a. Ch. **132**, 316.