

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.

seits so ein vollkommen alkalifreies Rutheniumhydroxyd erhalten wird, andererseits die von Gutbier⁵⁾ angegebene Darstellung aus Rutheniumtetroxyd und Salzsäure nach Krauß⁶⁾ zu verschiedenen Produkten führen kann. Der zu den Hydrierungen verwandte Platinmohr wurde nach der Methode von Willstätter⁷⁾ dargestellt. 0.5 g RuCl_3 wurden in 100 ccm absol. Alkohol mit 0.1 g Platinmohr hydriert. Der Reduktionsvorgang verläuft unter diesen Bedingungen außerordentlich langsam, so daß erst nach zwei Tagen die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand kam. Die Farbe der Lösung war von braun in tief blau übergegangen, außerdem war an den Wänden ein dünner Metallspiegel von metallischem Ruthenium zu erkennen. Die blaue Lösung wurde in Wasserstoff-Atmosphäre filtriert und der Alkohol im Vakuum bei 50—60° abdestilliert. Der Rückstand, der aus glänzenden Bruchstücken von blauschwarzer Farbe bestand, löste sich aber bereits nicht mehr mit rein blauer Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz im Wasserstoff-Strom reduziert und der abgehende Halogenwasserstoff durch drei mit halogen-freier Natronlauge beschickte U-Röhren absorbiert. Das Chlor wurde titrimetrisch bestimmt.

0.0769 g Ru: 0.0541 g Cl. — 0.0488 g Ru: 0.0347 g Cl.

RuCl_2 . Ber. Ru:Cl = 1:2. Gef. Ru:Cl = 1:2.01 bzw. 1:2.04.

Beträchtliche Mengen metallischen Rutheniums waren ausgefallen, so daß die Reaktion nicht nach dem einfachen Schema $\text{RuCl}_3 + \text{H} = \text{RuCl}_2 + \text{HCl}$ verlaufen sein konnte, sondern eine teilweise weitergehende Reduktion bis zum Metall eingetreten war. Diese Erscheinung war um so auffälliger, als wir früher mitteilen konnten, daß die Hydrierung bei anderen Metallen zu scharf definierten Reduktionsstufen führte. Da bei der Reduktion freie Salzsäure auftritt, lag der Gedanke nahe, daß zur Stabilisierung der blauen Lösung freie Salzsäure notwendig sei, wobei wir an die Bildung einer sehr labilen Ruthenochlorwasserstoffsäure, z. B. H_2RuCl_4 , dachten. Wir reduzierten deshalb 0.7 g RuCl_3 in 100 ccm 10-proz. Salzsäure. Bereits nach einigen Stunden war diesmal die Hydrierung beendet, und es gelang jetzt nicht, in dem Filtrationsrückstand Ruthenium-Metall nachzuweisen. Versuche, die vermutete Rutheniumchlorwasserstoffsäure in substantia, z. B. durch Eindampfen in Chlorwasserstoff-Atmosphäre, zu isolieren, gelangen nicht, da sie vermutlich den Chlorwasserstoff zu leicht abspaltet. Doch muß sie RuCl_2 in Form einer Rutheniumchlorwasserstoffsäure enthalten, denn einerseits ist das Ausfallen metallischen Rutheniums in neutralem Medium nur so zu erklären, daß der zur Bildung einer Chlorwasserstoffsäure notwendige Chlorwasserstoff durch totale Reduktion bis zum Metall geliefert wird, andererseits läßt sich nur so die rasche Reduktion in saurem Medium leicht deuten.

Da nach Gutbier⁸⁾ eine wäßrige Lösung von RuCl_3 bereits bei 50° der Hydrolyse unterliegt, wurde für präparative Zwecke Alkohol als Lösungsmittel benutzt. Um die benötigte Menge Chlorwasserstoff zu erhalten, wurde eine berechnete Menge Chloroform zugesetzt, das außerordentlich leicht bei der Hydrierung HCl liefert. Wir fanden es zweckmäßig, den Alkohol nach der Reduktion durch Durchleiten von sauerstoff-freiem, sorgfältig getrocknetem Stickstoff unter gleichzeitigem Erwärmen auf 30—40° abzu-

⁵⁾ Gutbier, Z. a. Ch. 45, 174 [1905].

⁶⁾ Krauß, Z. a. Ch. 137, 32 [1924].

⁷⁾ Willstätter, B. 54, 121 [1921].

⁸⁾ Gutbier, Z. a. Ch. 45, 174 [1905].

dampfen. Man erhält so eine schwarzblaue Substanz, die sich mit intensiv blauer Farbe in Wasser und Alkohol löst.

0.2100 g Ru: 0.1560 g Cl. — RuCl_2 . Ber. Ru:Cl = 1:2. Gef. Ru:Cl = 1:2.1.

Aus dem Atomverhältnis ergibt sich, daß nur eine Formel in Frage kommt: RuCl_2 . Zur Diskussion stünde nur noch eine Formel HRuCl_2 , d. h. ein Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an Ruthenium(I)-chlorid, wie es von H. Remy in der blauen Lösung vermutet wurde. Um dies zu entscheiden, wurde der Wasserstoff-Verbrauch bei der Hydrierung gemessen. Bei der Kostbarkeit der Substanz konnten nur geringe Mengen zur Anwendung kommen, was natürlich ebenso geringen Wasserstoff-Verbrauch bedingte. Wir benutzten deshalb die von W. Manchot⁹⁾ beschriebene Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen. Um einen eindeutigen Reaktionsverlauf zu erzielen, wurde aus den oben erwähnten Gründen 10-proz. Salzsäure als Lösungsmittel angewandt.

In eine Flasche wurde, getrennt vom Lösungsmittel, ein Gläschen mit einer gewogenen Menge RuCl_3 eingestellt, um den Angriff des Wasserstoffes während des Füllens der Apparatur zu verhindern. Durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff wurde eine reine Wasserstoff-Atmosphäre hergestellt. Zur Erzielung eines reproduzierbaren Temperatur-Gleichgewichts befindet sich das Schüttelgefäß in einem Thermostaten. Nachdem der Nullstand der Bürette hergestellt ist, wird das Gläschen zerbrochen und bis zur Konstanz der Wasserstoff-Aufnahme geschüttelt. Die Basis zur Berechnung des theoretischen Wasserstoff-Verbrauchs wurde dadurch gewonnen, daß gleichzeitig mit der Hydrierung eine andere Probe des sehr hygroskopischen RuCl_3 auf seinen Ruthenium-Gehalt analysiert wurde.

Wasserstoff-Verbrauch: 0.2645 g Ru: 37.6 ccm H_2 (721 mm, 17.2° bzw. 15.4°).
 Ber. Ru^{I} 58.2 ccm H_2 (red.), Ru^{II} 29.1 ccm H_2 (red.). Gef. 32.9 ccm H_2 (red.).
 0.4365 g Ru: 66.1 ccm H_2 (719 mm, 20.2° bzw. 16.0°).
 Ber. Ru^{I} 96 ccm H_2 (red.), Ru^{II} 48.0 ccm H_2 (red.). Gef. 57.2 ccm H_2 (red.).
 0.3515 g Ru: 53.0 ccm H_2 (717 mm, 17.9° bzw. 16.6°).
 Ber. Ru^{I} 77.4 ccm H_2 (red.), Ru^{II} 38.7 ccm H_2 (red.). Gef. 46.0 ccm H_2 (red.).

Auf 1 Atom dreiwertiges Ruthenium war 1 Äquivalent Wasserstoff verbraucht worden, womit unter Berücksichtigung der oben gefundenen Werte für das Verhältnis Ru:Cl = 1:2 bewiesen ist, daß in der blauen Lösung tatsächlich zweiwertiges Ruthenium enthalten ist. Der Mehrverbrauch an Wasserstoff ist bedingt durch die Wasserstoff-Absorption des Platinmohrs, von dem z. B. 0.1 g nach einer Angabe von H. Fischer¹⁰⁾ 10–12 ccm Wasserstoff absorbieren. H. Remy¹¹⁾, welcher Rutheniumtrichlorid mit Natrium-amalgam titrierte, hat die Ansicht ausgesprochen, daß die blaue Farbe vielleicht durch die Bildung einwertigen Rutheniums bedingt sei. Er ist hierbei von der Voraussetzung ausgegangen, daß das erste Auftreten blauer Farbe als Endpunkt dieser Amalgam-Titration verwendet werden kann, während tatsächlich bei einer quantitativen Reduktion die ganze Farbenskala von braun über grün bis tief blau durchlaufen wird. H. Remy verbrauchte bereits bis zum ersten Auftreten der blauen Farbe mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff, was ihn zu der unrichtigen Annahme führte, daß die Lösung des Ruthenium(II)-chlorids farblos oder fast farblos sei. L. Howe und S. C. Ogburn¹²⁾ glaubten Ruthenium(II)-chlorid in Händen

⁹⁾ Manchot, Z. a. Ch. **141**, 38 [1924].

¹⁰⁾ H. Fischer, B. **56**, 514 [1923].

¹¹⁾ a. a. O.

¹²⁾ Am. Soc. **23**, 775.

zu haben, indem sie Ruthenium-Metall in einem Gemenge von Chlor und Kohlenoxyd chlorierten. Sie beschreiben das RuCl_2 als eine braune, in Wasser und Säuren unlösliche Substanz. Die von ihnen durch Behandeln mit Alkohol erhaltene blaue Lösung entsteht aber erst sekundär durch die reduzierende Wirkung des Alkohols, die bereits von Claus angegeben ist, so daß aus dem Auftreten der blauen Lösung kein Schluß auf primär vorhandenes RuCl_2 gezogen werden darf. Außerdem hat fast gleichzeitig Krauß¹³⁾ gezeigt, daß unter den Bedingungen, wie sie von L. Howe und S. C. Ogburn angegeben sind, Chloride von wechselnder Zusammensetzung auftreten.

Die nachstehenden Fällungsreaktionen des Ruthenium(II)-chlorids wurden in reiner Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt. Mit Natronlauge erhält man einen schwarzbraunen Niederschlag, der leicht der Autoxydation unterliegt. Mit einem Überschuß von K-Cyanid wird die Lösung sofort gelb. Ammoniak fällt einen grauen Niederschlag, der im Überschuß mit violetter Farbe löslich ist. Ammoniakalische Silberlösung wird von der blauen Lösung leicht reduziert.

Versuche, den Gehalt einer Lösung an Ruthenium (II)-chlorid titrimetrisch zu ermitteln, mißlingen. Die starke Färbung einer RuCl_2 -Lösung gestattet nur eine jodometrische Endtitration, die aber vollkommen anomale Werte liefert. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß sich in der sauren Lösung zwischen RuCl_2 und HJ ein Gleichgewicht unter Abscheidung von Jod einstellt: $\text{RuCl}_2 + \text{HJ} \rightleftharpoons \text{RuCl}_2 + \text{HCl} + \text{J}$.

Die blaue Lösung absorbiert bei Zimmer-Temperatur kein Kohlenoxyd, leitet man dagegen über RuCl_2 bei 210° trocknes Kohlenoxyd, so erhält man ein gelbes Sublimat, das mit dem von W. Manchot und J. König¹⁴⁾ gefundenen $\text{RuCl}_2 \cdot (\text{CO})_2$ identisch ist.

Wir haben zur qualitativen Charakterisierung des Absorptionsspektrums des salzsauren RuCl_2 nur die Auslöschungsgrenzen festgestellt.

RuCl_2 -Konzentration 0.0025-mol: Auslöschung von $582.0 \mu\mu$ bis Ultraviolett.
 RuCl_2 -Konzentration 0.0025-mol: Auslöschung von $471.0 \mu\mu$ bis Ultraviolett (Schichtdicke 40 mm). Wie weit die Absorptionsspektren des freien Halogenids einerseits und der salzsauren Lösung andererseits dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz gehorchen, haben wir vorläufig nicht untersucht. Die Färbung einer wäßrigen Lösung von RuCl_2 ist identisch mit der einer absolut-alkoholischen Lösung.

Darstellung von Ruthenium(II)-bromid.

Wird Ruthenium(III)-bromid, das ganz analog durch Abrauchen mit Bromwasserstoffsäure darstellbar ist, in Wasser gelöst und bei Gegenwart von Platinmohr mit Wasserstoff reduziert, so fällt das gesamte Ruthenium als Metall aus. Im Gegensatz zum Chlorid bildet sich also hier keine Spur eines löslichen Reduktionsproduktes, was vielleicht mit der größeren Affinität des Broms zu Wasserstoff zusammenhängt. Wir reduzierten deshalb RuBr_3 in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Bromoform und erhielten eine blauviolette Lösung. Das Lösungsmittel wurde durch Durchleiten von scharf getrocknetem CO_2 bei 40° entfernt. Als Rückstand blieb eine schwarze, krystalline Substanz.

Die Analyse wurde analog wie beim Chlorid ausgeführt.

0.0437 g Ru: 0.1647 g AgBr. — 0.0472 g Ru: 0.1796 g AgBr.

RuBr_2 . Ber. Ru: Br = 1:2. Gef. Ru: Br = 1:2.04 bzw. 1:2.03.

¹³⁾ Z. a. Ch. **137**, 32 [1924]. ¹⁴⁾ a. a. O.

Zur Bestimmung des Wasserstoff-Verbrauchs wurde das RuBr_3 in 90 ccm 96-proz. Alkohol, dem 10 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, reduziert.

Wasserstoff-Verbrauch: 0.2504 g Ru: 38.4 ccm H_2 (721 mm, 15.0° bzw. 13.6°).

Ber. Ru^{I} 55.2 ccm H_2 (red.), Ru^{II} 27.6 ccm H_2 (red.). Gef. 33.1 ccm H_2 (red.).

0.2425 g Ru: 37.3 ccm H_2 (719 mm, 15.1° bzw. 13.4°).

Ber. Ru^{I} 53.4 ccm H_2 (red.), Ru^{II} 26.7 ccm H_2 (red.). Gef. 31.9 ccm H_2 (red.).

Es wird hier ebenfalls 1 Äquivalent Wasserstoff pro Atom Ruthenium verbraucht.

Die Ausmessung des Absorptionsspektrums ergab folgende Werte: RuBr_3 -Konzentration 0.00064-mol: Auslöschung von 670.0 $\mu\mu$ bis Ultraviolett. RuBr_2 -Konzentration 0.00064-mol: Auslöschung von 706.0 $\mu\mu$ bis Ultrarot und von 542.0 $\mu\mu$ bis Ultraviolett (Schichtdicke 47 mm).

Reduktionsversuche mit RuJ_3 .

Trotz langwieriger Versuche gelang es nicht, beträchtliche Mengen von RuJ_3 in einem Lösungsmittel in Lösung zu bringen, sogar die schon von Gutbier¹⁵⁾ beschriebene rote Lösung in konz. Ammoniak enthält nur geringe Mengen des Jodides. In geringer Menge löst sich RuJ_3 in Alkohol, der mit trockenem Ammoniak gesättigt ist. Man erhält so eine grüne Lösung, die bei der Hydrierung Wasserstoff aufnimmt, wobei die grüne Farbe in blau übergeht.

Wir haben damit bewiesen, daß die drei untersuchten Halogenide des Rutheniums in der zweiwertigen Form existenzfähig sind.

462. Wilhelm Traube und Willi Lange: Bemerkungen zu der Abhandlung: „Zur Frage der katalytischen Dehydrierung“, von Heinrich Wieland und F. Gottwalt Fischer.

(Eingegangen am 8. November 1926.)

Es sei uns gestattet, auf die Ausführungen kurz einzugehen, die H. Wieland und F. G. Fischer¹⁾ an unsere vor einiger Zeit an dieser Stelle veröffentlichte Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Reduktions-, Oxydations- und Autoxydationsvorgänge“²⁾ knüpfen.

1. Wieland und Fischer wenden sich gegen die von uns vertretene Auffassung, daß der auch ohne Gegenwart eines Katalysators stattfindende, von Wasserstoff-Entwicklung begleitete Übergang der Chrom(II)-Salze in wäßriger Lösung in Chrom(III)-Salze durch Zerlegung der Moleküle des Wassers zustande kommt. Wir bemerken hierzu, daß es sich hier keineswegs um eine spezielle Ansicht unsererseits handelt, sondern um eine Tatsache, die ohne jede weitere Voraussetzung aus dem hohen Reduktionspotential der Chrom(II)-Verbindungen folgt³⁾. Letztere müssen hiernach gegenüber Wasser das gleiche Verhalten zeigen wie die ein ähnlich hohes Reduktionspotential besitzenden Metalle,

¹⁵⁾ Gutbier, Z. a. Ch. **45**, 181 [1905].

¹⁾ B. **59**, 1191 [1926].

²⁾ B. **58**, 2773 [1925].

³⁾ Eine Zusammenstellung der hierauf sich beziehenden Arbeiten findet sich in A. Beggs Handbuch der anorganischen Chemie, IV. Bd., 1. Abt., 2. Hälfte, S. 50.