

sich ein roter, pulvriger Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weinrote Nadeln ergab. Ausbeute quantitativ.

0.1447 g Sbst.: 14.70 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{13}H_8O_3N_2$ (240.15). Ber. N 11.67. Gef. N 11.84).

Die Substanz verpufft beim Erhitzen über der Flamme und zersetzt sich im Röhrchen unter Aufblähen gegen 330°. Sie löst sich in Natronlauge mit tieferer Farbe, in Soda-Lösung und in wäßrigem Ammoniak mit grüner Farbe.

Die Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der wir für die uns zur Verfügung gestellten Mittel bestens danken.

148. E. Zintl und Ph. Zaimis: Zur Kenntnis der Wertigkeitsstufen des Rutheniums.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 19. Februar 1927.)

Die durch Reduktion von Ruthenium(III)-halogenid-Lösungen entstehenden niederwertigen Verbindungen sind vor kurzem mehrfach untersucht worden. Während H. Remy¹⁾ zu dem Schluß kam, daß beim Auftreten der Blaufärbung das Ruthenium wesentlich zweiwertig vorliege und die blaue Farbe selbst vielleicht einwertigem Ruthenium zuzuschreiben sei, führten dagegen H. Gall und G. Lehmann²⁾ die Blaufärbung auf Halogenide des zweiwertigen Rutheniums zurück. H. Remy und Th. Wagner³⁾ zeigten neuerdings, daß bei Reduktion in stark saurer Lösung bis zum Eintritt einer reinen Grünfärbung 1 Äquivalent und bis zur maximalen Blaufärbung 2 Äquivalente Wasserstoff verbraucht werden.

Diese Erörterungen veranlassen uns, einige Resultate bekannt zu geben, die bei Versuchen zur potentiometrischen Titration von Ruthenium erhalten wurden. Das Verfahren beruht auf der Reduktion von salzsauren Ruthenium(III)-chlorid-Lösungen mit Chrom(II)-sulfat⁴⁾ oder Titan(III)-sulfat.

Die bei der Reduktion schließlich auftretende Blaufärbung verschwindet bei mäßigem Erwärmen unter Luft-Abschluß um so rascher, je geringer die Konzentration der Säure ist, und macht einer Trübung Platz, die wahrscheinlich infolge einer Dismutation von feinverteiltem metallischem Ruthenium herrührt, weil sie durch Säure oder starke Oxydationsmittel nicht wieder beseitigt werden kann. Die Titration wurde deshalb bei Zimmer-Temperatur ausgeführt.

Die Ruthenium(III)-chlorid-Lösung wurde aus reinem Metall nach der Vorschrift von Krauss und Kükenthal⁵⁾ hergestellt und durch Eindampfen abgemessener Volumina, Reduktion des Chlorids mit Wasserstoff

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920].

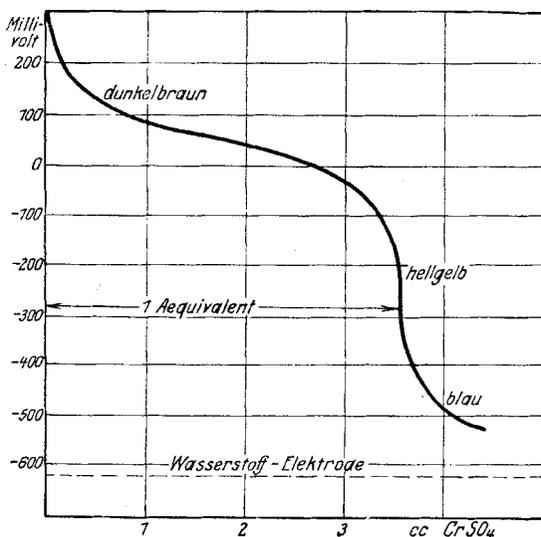
²⁾ B. **59**, 2856 [1926]. ³⁾ B. **60**, 493 [1927].

⁴⁾ Über die Verwendung von Chrom(II)-salz-Lösungen zur potentiometrischen Metallanalyse wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **132**, 316 [1924].

bei allmählich bis zur Glühhitze gesteigerter Temperatur und Wägung des Metalls analysiert. 10 ccm Lösung enthielten 0.01722 g Ru.

10 ccm Ruthenium-Lösung wurden mit 10 ccm 20-proz. Salzsäure und 10 ccm Wasser zur Entfernung des gelösten Luft-Sauerstoffs unter Kohlensäure ausgekocht, auf Zimmer-Temperatur abgekühlt und dann aus einer Mikrobürette mit 0.04721-n. CrSO_4 titriert. Der Potentialverlauf (gemessen gegen $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 2-n. H_2SO_4) ist aus untenstehender Kurve zu ersehen. Die dunkelbraune Lösung des RuCl_3 hellte sich bei Zugabe des Reduktionsmittels zunächst auf und nahm eine schwach gelbe Farbe an. Genau bei 1 Äquivalent CrSO_4 (ber. 3.59 ccm, gef. 3.57, 3.57, 3.58 ccm) zeigt die Titrationskurve einen typischen und scharf ausgeprägten Wendepunkt, der also eindeutig die quantitative Reduktion zu zweiwertigem Ruthenium markiert. Die ersten Tropfen CrSO_4 über den Wendepunkt hinaus verursachten eine sehr deutliche Blaufärbung der Lösung. Da Remy nachgewiesen hat, daß diese Blaufärbung nicht von kolloidem Metall herrührt, so kann sie nach unserem Befund nur dem einwertigen Ruthenium zugeschrieben werden. Die Lösungen des Ruthenium(II)-chlorids sind dagegen bei der von uns angewandten Verdünnung und Säure-Konzentration gelb.



Die Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens führt also zur Bestätigung der Ergebnisse von Remy. Die Behauptung von Gall und Lehmann, daß die von ihnen erhaltenen dunklen Trockenrückstände blauer alkoholischer Ruthenium-Lösungen mit Ruthenium(II)-halogeniden identisch seien, ist dagegen sicherlich unzutreffend. Gall und Lehmann haben mit Wasserstoff und Platinmohr reduziert; in obenstehender Figur ist das Potential der Wasserstoff-Elektrode entsprechend der Acidität unserer Lösung am Endpunkt der Titration eingetragen, und man ersieht daraus, daß die Reduktion in wäßriger Lösung mit Wasserstoff mindestens teilweise zum einwertigen Ruthenium, wenn nicht zum Metall führen muß, falls sie bis zum Gleichgewicht fortgesetzt wird. Der von Gall und Lehmann bei der Reduktion beobachtete Mehrverbrauch an Wasserstoff (bis zu 19% über 1 Äquivalent) ist also nicht nur durch die Absorption im Platinmohr, sondern auch durch eine teilweise Reduktion zur einwertigen Stufe zu erklären. Die von Gall und Lehmann dargestellten und als Ruthenium(II)-

halogenide angesprochenen Abdampfrückstände waren also Gemische von Verbindungen des ein- und zweiwertigen Rutheniums. Daß sie Ru und Cl im Verhältnis 1:2 enthielten, ist vermutlich mit Remy im Sinne einer Komplexbildung von Ru^{II} mit HCl zu $HRuCl_2$ zu deuten.

Bei der geschilderten Titration geht die Einstellung der Potentiale zumal gegen den Wendepunkt hin nur sehr langsam vor sich, so daß eine analytische Bestimmung des Rutheniums auf diesem Wege kaum in Frage kommt⁶⁾. Auch der Farbenwechsel der Lösung ist nur bei sehr langsamer Reduktion scharf zu sehen, da offenbar Ru^{II} mit Ru^{III} sich nicht sehr rasch zu Ru^{II} umsetzt. Das mit der Maßlösung eingeführte Chrom störte die Beobachtung infolge der geringen Konzentration nicht, auch wurden mit Titan(III)-sulfat die gleichen Resultate erhalten. Mit Chlor oder Permanganat reagiert Ru^{II} nur sehr langsam.

Der Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M., danken wir auch bei dieser Gelegenheit für die Überlassung von Platinmetallen.

149. D. Vorländer und Walter Fachmann: Über die Ester der Hexahydrophenyl-glycin-*o*-carbonsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 12. Februar 1927.)

In Ergänzung der früheren Angaben¹⁾ über die Ester der Hexahydrophenyl-glycin-*o*-carbonsäure, $C_6H_{10}(COOH).NH.CH_2.COOH$, welche sich im Gegensatz zu den Estern der nicht hydrierten Säure im Vakuum fast unzerstört destillieren lassen, teilen wir einige Beobachtungen über den Siedepunkt der hydrierten Ester mit:

	Druck	Sdp.	Bad-Temp.
Dimethylester:	1. 23—25 mm	163—170 ^{0 2)}	200—210 ⁰
	1. 10—12 mm	140—152 ⁰	160—175 ⁰
	2. 12 mm	148—152 ⁰	170—176 ⁰
Diäthylester:	1. 15—16 mm	170—173 ⁰	198—209 ⁰
	2. 12 mm	165—166 ⁰	198—203 ⁰ .

Die Schmelzpunkte der festen Hydrochloride lagen für den Dimethylester bei 159⁰ unt. Zers. und für den Diäthylester bei etwa 80⁰ unter Zersetzung.

⁶⁾ vergl. auch die qualitativen Versuche von F. Müller, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 167 [1926].

¹⁾ Vorländer und Kluge, B. **59**, 2077 [1926]. ²⁾ Nicht 125—130⁰.