

Das Aceton-Carbäthoxy-chinid löst sich äußerst leicht in Aceton, Essigester und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und Wasser.

3.918 mg Sbst. (nach Pregl): 7.885 mg CO<sub>2</sub>, 2.210 mg H<sub>2</sub>O. — 3.240 mg Sbst.: 6.500 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 54.52, H 6.34. Gef. C 54.89, 54.71, H 6.31.

Optisches Drehungsvermögen: 0.2968 g Sbst., in Chloroform zu 5.00 ccm gelöst, ergaben, im 0.5-dm-Rohr polarisiert (Lichtquelle: das filtrierte gelbe Licht einer Quecksilberlampe), die Drehung  $-0.13^{\circ}$ . Hieraus berechnet sich die spezif. Drehung:  $[\alpha]^{20} = -0.13^{\circ} \times 5.00 / 0.2968 \times 0.5 = -4.4^{\circ}$ . — 0.1580 g Sbst., in Chloroform zu 2.00 ccm gelöst und im 1-dm-Rohr polarisiert (gelbes Hg-Licht):  $\alpha = -0.37^{\circ}$ ;  $[\alpha]^{20} = -0.37^{\circ} \times 2.00 / 0.158 = -4.7^{\circ}$ .

## 141. H. Remy und A. Lührs: Über die Chloride des Ruthens.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 29. März 1928.)

Vor kurzem wurde durch H. Remy und Th. Wagner<sup>1)</sup> die Darstellung von reinem Ruthentrichlorid aus wäßriger Lösung beschrieben. Diese Verbindung ist im Gegensatz zu dem auf trockenem Wege dargestellten Ruthentrichlorid<sup>2)</sup> in Wasser bzw. in verd. Salzsäure löslich. Wegen ihrer einfachen Zusammensetzung ist sie besonders geeignet, die Basis für Bestimmungen der Wertigkeit des Ruthens in seinen verschiedenen Chloriden nach der Amalgam-Titrationsmethode<sup>3)</sup> zu bilden.

Bei der Titration auf Blau verbraucht das reine Ruthentrichlorid maximal ein Atom Wasserstoff pro Ruthenatom. Ebensoviele werden von den sog. Aquo-pentachlororutheniaten<sup>4)</sup> verbraucht. Dagegen verbrauchen die früher von Remy und Wagner nach der Amalgam-Titrationsmethode untersuchten Verbindungen, nämlich die von ihnen früher „vorläufig“ als „wasser-lösliches Ruthentrichlorid“ bezeichnete Verbindung — nicht zu verwechseln mit dem wasser-löslichen „reinen Ruthentrichlorid“ —, sowie auch diejenigen Verbindungen, die man bis vor kurzem allgemein als die „gewöhnlichen Pentachlororutheniate“ ansah, maximal zwei Atome Wasserstoff pro Ruthenatom.

Nun ist schon vor einigen Jahren durch R. Charonnat<sup>5)</sup> die Auffassung entwickelt worden, daß von den beiden Reihen der „Pentachlororutheniate“, die man bis dahin unterschied — sie werden auch als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe bezeichnet —, nur die eine, nämlich die der Howeschen „Aquo-pentachlororutheniate“ ( $\beta$ -Reihe), sich wirklich vom dreiwertigen Ruthen ableite, daß jedoch die Verbindungen, die man als mit diesen isomere Monohydrate von Pentachlororutheniaten (der  $\alpha$ -Reihe) auffaßte, in Wirklichkeit Hydroxo-pentachlororutheniate seien und demgemäß das Ruthen im

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **168**, 1 [1927].

<sup>2)</sup> H. Remy und M. Köhn, Ztschr. anorgan. Chem. **137**, 365 [1924]. Vergl. auch H. Remy und Th. Wagner, Ztschr. anorgan. Chem. **157**, 339 [1926].

<sup>3)</sup> H. Remy, Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920].

<sup>4)</sup> J. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 543 [1904].

<sup>5)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1271 [1925], **181**, 866 [1925].

vierwertigen Zustände enthalten. Diese Ansicht fand zunächst nur wenig Beachtung, da sie experimentell unzulänglich gestützt war<sup>6)</sup>. Neuerdings hat aber J. L. Howe<sup>7)</sup> Versuche veröffentlicht, die sehr zugunsten der Auffassung Charonnats sprechen, und hat sich ihr angeschlossen. Howe hat gezeigt, daß die gewöhnlichen braunen Pentachlororutheniate zur Reduktion 1 Äquivalent Zinnchlorür verbrauchen, während die sog. Aquopentachlororutheniate damit nicht reagieren.

Auf Grund der Howeschens Resultate war daran, daß in den beiden Verbindungsreihen, um die es sich handelt, das Ruthen in zwei, um eine Einheit sich unterscheidenden Wertigkeitsstufen vorliegt, kaum noch ein ernstlicher Zweifel möglich. Um die Howeschens Resultate in anderem Sinne zu deuten, hätte man besondere und nach unserem Dafürhalten wenig wahrscheinliche Annahmen machen müssen. Immerhin hielten wir wegen der Bedeutung der Frage für die Ruthen-Chemie und zudem aus dem Grunde, weil die Ergebnisse Howes zu den älteren Resultaten Gutbiers in einem zunächst nicht verständlichen Gegensatz standen, es für zweckmäßig, sie auf einem anderen Wege, nämlich durch Amalgam-Titration, nachzuprüfen. Das eingangs schon mitgeteilte Ergebnis, daß die Verbindungen der  $\alpha$ -Reihe 1 Äquivalent Wasserstoff mehr verbrauchen als die der  $\beta$ -Reihe, bestätigt das Howesche Resultat.

Der Schluß jedoch, daß das Ruthen in den Verbindungen der  $\alpha$ -Reihe vierwertig sei, ergibt sich daraus noch nicht ohne weiteres<sup>8)</sup>. Die diesbezüglichen Schlußfolgerungen Howes haben zur Voraussetzung, daß die sog. „Aquo-pentachlororuthenate“, sowie die Hexachlororuthenate keine sauren Salze sind. Es hätte dieses aber nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial sehr wohl der Fall sein können. Die von Howe an der von ihm als  $K_2RuCl_5(OH)$  formulierten Verbindung vorgenommenen Wassergehalts-Bestimmungen, ebenso wie die anderen, sich auf diese Verbindung beziehenden Analysenresultate Howes passen ebensogut auf die Formel  $K_4Ru_2Cl_{10}, H_2O$ .

|                             |            |                |             |               |
|-----------------------------|------------|----------------|-------------|---------------|
| $K_2RuCl_5(OH)$ ber.        | Ru 27.18 % | $Cl_5$ 28.43 % | KCl 39.85 % | $H_2O$ 2.40 % |
| $K_4Ru_2Cl_{10}, H_2O$ „ „  | 27.77 %    | 29.05 %        | 40.72 %     | 2.46 %        |
| Gef. von Howe im Mittel „ „ | 27.81 %    | 28.50 %        | 40.23 %     | 1.69 %        |

Das Wasser wurde von Howe durch Absorption mittels Phosphor-pentoxyds, also auf direktem Wege, bestimmt.

Für das von uns benutzte reine Ruthentrichlorid mußte demnach zunächst der Beweis erbracht werden, daß es wirklich  $RuCl_3$  und nicht

<sup>6)</sup> vergl. die Einwände J. L. Howes gegen die Begründungen Charonnats in Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2924 [1925]; siehe auch S. H. C. Briggs, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2128 [1926].

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2381 [1927].

<sup>8)</sup> Die von Crowell und Yost (Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 374 [1928]) hinsichtlich der Wertigkeit des Ruthens gezogenen Schlüsse basieren auf der Annahme, daß Ruthen(III)-chlorid durch Jodwasserstoff nicht reduziert werde. Nach Gall und Lehmann (B. **59**, 2856 [1926]) soll jedoch eine teilweise Reduktion stattfinden, die zu einem Gleichgewicht führt. Auch Howe hält dies für wahrscheinlich. Danach würde also die Tatsache, daß das Ruthen durch Jodwasserstoff von der achten nur bis zur dritten Ladungsstufe reduziert wird, wobei 5 Äquivalente Jod pro Ruthenatom entstehen, noch nicht beweisen, daß es nicht bei Abwesenheit von freiem Jod weiterreduzierbar wäre. Es ist dabei zu beachten, daß die Einstellung des Gleichgewichts längere Zeit beanspruchen kann.

$\text{RuCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  war. Dies war einwandfrei nur durch direkte Bestimmung des Wasserstoffs möglich; denn die Ruthen- und Chlorwerte unterscheiden sich bei beiden Verbindungen nur wenig.

Es kommt hinzu, daß die Verbindung beim Stehen an der Luft schon leicht etwas hydrolytisch gespalten wird. Daher stehen die an nicht ganz frischen Präparaten gefundenen Ru- und Cl-Werte sogar meist den von der zweiten Formel verlangten näher<sup>9)</sup>. Auf die Notwendigkeit, für die Beurteilung der Wertigkeit des Ruthens den Wasserstoff direkt zu bestimmen, hat der eine von uns schon vor Jahren gelegentlich seiner Untersuchungen an Ruthensulfito-Verbindungen hingewiesen. Daß man so gerne der direkten Bestimmung des Wasserstoffs bzw. der Prüfung darauf bei der Analyse von Ruthenverbindungen aus dem Wege geht, liegt wohl daran, daß diese Bestimmung bzw. Prüfung nicht ganz so einfach ist. Daß im vorliegenden Falle ohne großen Zeitverlust und mit relativ geringen Substanzmengen die Prüfung exakt durchgeführt werden konnte, verdanken wir der liebenswürdigen Unterstützung durch Hrn. Prof. Schmalfuß und Fr. Dr. Barthmeyer, die die Wasserstoff-Bestimmungen auf mikro-analytischem Wege durchführten<sup>10)</sup>.

Unser Ruthenchlorid erwies sich als praktisch frei von Wasserstoff. Das Ruthen ist darin also unzweifelhaft dreiwertig. Zur Kontrolle wurde auch noch eine Verbindung des vierwertigen Ruthens untersucht, nämlich Kaliumoxo-dekachloro-dirutheneat,  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ . Auch diese erwies sich, abgesehen von etwas Wasser, das dieselbe aus der Luft aufgenommen hatte, als wasserstofffrei.

Wir haben also jetzt das Ergebnis, daß die Verbindungen, die bei der Amalgam-Titration auf maximal blau 1 Atom Wasserstoff pro Ruthenatom verbrauchen, das Ruthen im dreiwertigen Zustande enthalten. Diejenigen Verbindungen, die dabei 2 Atome Wasserstoff pro Ruthenatom verbrauchen, enthalten das Ruthen im vierwertigen Zustande. Diese verbrauchen 1 Atom Wasserstoff, wenn man in stark saurer Lösung auf rein grün titriert. Die dunkelgrüne Verbindung, die sich dabei bildet, leitet sich also vom dreiwertigen Ruthen ab. Die Dunkelblaufärbung der Lösungen bei weitergehender Reduktion ist durch zweiwertiges Ruthen bedingt, nicht durch einwertiges. Die von Remy und Wagner<sup>11)</sup> durch Reduktion von auf trockenem Wege hergestelltem Ruthenrichlorid mit Alkohol erhaltene blaue komplexe Säure ist hiernäch als  $\text{H}[\text{RuCl}_3]$  zu formulieren. Es wurde von ihnen früher<sup>12)</sup> deshalb auf Einwertigkeit des Ruthens in diesen Lösungen geschlossen, weil sie in den von ihnen der Amalgam-Titration unterworfenen Verbindungen, gestützt auf die Untersuchungen früherer Forscher und in Übereinstimmung mit der damals herrschenden Anschauung, das Ruthen als dreiwertig voraussetzen, während jetzt — unbezweifelbar wohl erst auf Grund der vorliegenden Untersuchung — feststeht, daß es darin vierwertig enthalten ist.

### Beschreibung der Versuche.

Bei den im Folgenden mitgeteilten Amalgam-Titrationen bedeuten wie in den früheren Arbeiten  $\Phi_0 - V_0$  die zur Reduktion des Ruthens verbrauchten Wasserstoff-Volumina. Unter  $\varphi_0$  wird wieder die Menge Wasserstoff verstanden, die der zum Metall reduzierte Anteil des Ruthens zum Übergang

<sup>9)</sup> vergl. die in der Arbeit: Ztschr. anorgan. Chem. **168**, 13 [1927] angeführten Analysen-Daten.

<sup>10)</sup> Wir möchten Hrn. Prof. Schmalfuß und Fr. Dr. Barthmeyer für ihre wertvolle Hilfe auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>11)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **168**, 1 [1927].

<sup>12)</sup> B. **60**, 493 [1927].

vom dreiwertigen bis zum nullwertigen Zustande verbraucht hat. Die Bestimmung des metallisch ausgefallenen Ruthens erfolgte durch Abdestillation des Quecksilbers, was uns unter Benutzung eines von uns selbst konstruierten kleinen Vakuum-Ofens mit elektrischer Beheizung keinerlei Schwierigkeiten machte und bei sehr kleinen Mengen genauer ist als die indirekte Bestimmung. Um die zur Reduktion des in Lösung verbliebenen Ruthens verbrauchte Wasserstoff-Menge zu erhalten, muß man von dem Volumen  $\Phi_0 - V_0$  bei der Titration auf grün  $\varphi_0$ , bei der Titration auf blau  $\frac{2}{3} \varphi_0$  in Abzug bringen.

Die restlose Reduktion allen in der Lösung vorhandenen Ruthens bis zum zweiwertigen Zustande erfolgt schwieriger, als es nach den früheren Versuchen den Anschein hatte. In den Versuchen von Remy und Wagner wurde der Punkt, der dem maximalen Wasserstoff-Verbrauch durch das in Lösung verbleibende Ruthen entspricht, noch nicht ganz erreicht, wie man ersieht, wenn man von ihren  $\Phi_0 - V_0$ -Werten  $\frac{2}{3} \varphi_0$  statt  $\frac{1}{3} \varphi_0$  abzieht. Um den Wasserstoff-Verbrauch von 2 Äquivalenten durch das vierwertige und von 1 Äquivalent durch das dreiwertige Ruthen zu erreichen, muß man mehr als 3-mal soviel Amalgam zusetzen, als zur Reduktion des vierwertigen zum dreiwertigen erforderlich ist.

Als Wirkungswert des Amalgams wurde das Mittel aus zwei Werten genommen, von denen je einer vor und nach einer Reihe von unmittelbar hintereinander ausgeführten Ruthen-Titrationen bestimmt worden war. Wir haben durch besondere Versuche festgestellt, daß dieser Mittelwert unter unseren Versuchsbedingungen (die gegenüber den von Remy in seiner ersten Arbeit (1920) angewandten in sofern etwas abgeändert sind, als der Zersetzung des Amalgams im Tropftrichter möglichst weitgehend vorgebeugt wurde) dem wahren Werte näher liegt als das aus drei Werten, von denen zwei am Ende der Versuchsreihe liegen, gebildete Mittel.

#### Wasserlösliches Ruthenrichlorid, $\text{RuCl}_3$ .

Die Herstellung erfolgte in der von Remy und Wagner<sup>13)</sup> angegebenen Weise, mit der Abänderung jedoch, daß das Erhitzen im Hochvakuum unterlassen wurde, weil dadurch die Lösungsgeschwindigkeit beeinträchtigt wird; statt dessen wurde gegen Ende der Darstellung die Temperatur bis auf  $180^\circ$  erhöht und der durchzuleitende Chlorwasserstoff aufs schärfste mit täglich erneuerten Trockenmitteln (Calciumchlorid und konz. Schwefelsäure) getrocknet.

Das so erhaltene reine Ruthenrichlorid löst sich, wenn auch sehr langsam, in Wasser, und zwar in angesäuertem Wasser mit je nach der Konzentration der Lösung gelber bis braunroter, in reinem Wasser bei längerem Stehen mit chromgrüner Farbe. Der Auflösungsprozess läßt sich wesentlich beschleunigen, wenn man das auf dem Boden des Reagensglases liegende, mit Wasser bzw. verd. Salzsäure überschichtete Präparat vorsichtig erwärmt, bis von ihm grüne bzw. gelbliche Schlieren ausgehen. Darauf erfolgt die Auflösung meist im Verlauf einiger Stunden restlos. Man muß sich aber hüten, das Wasser zu sehr zu erhitzen; sonst tritt auch in verd. salzsaurer Lösung Zersetzung unter Abspaltung eines dunklen Niederschlags ein. Silbernitrat fällt das Chlor restlos aus. Auf Zusatz von Natriumcarbonat erfolgt zunächst Farbumschlag in violett; beim Erwärmen entfärbt sich die Lösung von der

<sup>13)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 168, 1 [1927].

Oberfläche her allmählich. Wasser-haltigem Alkohol gegenüber verhält sich das wasser-lösliche Ruthentrichlorid nicht wesentlich anders als das auf trockenem Wege hergestellte wasser-unlösliche. Die Lösung ist zunächst bordeauxrot und geht beim Stehen allmählich über violett in blau über.

Beim Liegen an der Luft nimmt das wasser-lösliche Ruthentrichlorid langsam Wasser auf und spaltet Chlor ab. Eine Probe hatte nach etwa 3 Wochen 4%, nach weiteren 5 Wochen insgesamt fast 8% des in dem Präparat enthaltenen Chlors (gef. 50.58%) abgespalten. Das Gesamtgewicht ändert sich dabei nur sehr wenig.

0.2989 g Sbst. (frisch hergestellt): 0.1457 g Ru, 0.6155 g AgCl. — 0.5212 g Sbst. (frisch hergestellt): 0.2555 g Ru, 1.0712 g AgCl.

Die Wasserstoff-Bestimmung wurde mikro-analytisch ausgeführt<sup>14)</sup> unter Vorschtaltung von Silberwolle zum Zurückhalten des Chlors.

187.793 mg Sbst.: 0.670 mg H<sub>2</sub>O. — 182.437 mg Sbst.: 0.551 mg H<sub>2</sub>O.

|                          |         |               |    |               |   |             |
|--------------------------|---------|---------------|----|---------------|---|-------------|
| RuCl <sub>3</sub> .      | Ber. Ru | 48.88,        | Cl | 51.12,        | H | —           |
| RuCl <sub>2</sub> , HCl. | „ „     | 48.64,        | „  | 50.88,        | „ | 0.48.       |
|                          | Gef. „  | 48.75, 49.02, | „  | 50.94, 50.85, | „ | 0.04, 0.03. |

Die Analyse stellt die Formel RuCl<sub>3</sub> sicher.

Titrationen: Versuchsreihe 1: 53.551 g Hg, V<sub>0</sub> = 30.22 ccm; 46.823 g Hg, V<sub>0</sub> = 26.14 ccm. Daraus folgt: 1 g Hg entspr. = 0.5613 ccm H<sub>2</sub>. Angew.: 0.1033 g RuCl<sub>3</sub> (gelöst in 20 ccm Wasser + 1.5 ccm konz. Salzsäure), 184.909 g Hg, V<sub>0</sub> = 94.69 ccm, ϕ<sub>0</sub> = 103.79 ccm, 17.8 mg Ru, η<sub>0</sub> = 5.89 ccm. ϕ<sub>0</sub> - V<sub>0</sub> - <sup>2</sup>/<sub>3</sub> η<sub>0</sub> = 5.17 ccm.

Versuchsreihe 2: 30.661 g Hg, V<sub>0</sub> = 17.19 ccm; 63.819 g Hg, V<sub>0</sub> = 33.10 ccm. Daraus folgt: 1 g Hg entspr. 0.5397 ccm H<sub>2</sub>. Angew. 0.1033 g RuCl<sub>3</sub>, 129.529 g Hg, V<sub>0</sub> = 60.67 ccm, ϕ<sub>0</sub> = 69.91 ccm, 15.5 mg Ru, η<sub>0</sub> = 5.12 ccm. ϕ<sub>0</sub> - V<sub>0</sub> - <sup>2</sup>/<sub>3</sub> η<sub>0</sub> = 5.83 ccm.

Versuchsreihe 3: 37.168 g Hg, V<sub>0</sub> = 16.73 ccm; 48.419 g Hg, V<sub>0</sub> = 21.53 ccm. Daraus folgt: 1 g Hg entspr. 0.4474 ccm H<sub>2</sub>. Angew. 0.1033 g RuCl<sub>3</sub>, 201.355 g Hg, V<sub>0</sub> = 81.44 ccm, ϕ<sub>0</sub> = 90.08 ccm, 15.0 mg Ru, η<sub>0</sub> = 4.96 ccm. ϕ<sub>0</sub> - V<sub>0</sub> - <sup>2</sup>/<sub>3</sub> η<sub>0</sub> = 5.33 ccm.

Verbrauch pro mg-Atom Ruthen für Ru<sup>III</sup> → Ru<sup>II</sup> ber. 11.2 ccm, gef. 10.4, 11.7, 10.7 ccm H<sub>2</sub>; Mittel: 10.9 ccm.

Eine grüne Zwischenfarbe trat bei der Reduktion des Ruthen(III)-chlorids nie auf, auch nicht bei sehr langsamem Amalgam-Zusatz. Die Lösung ging vielmehr von braunrot über ein intensives Rotviolett in blau über.

### Kalium-pentachlororutheniat, 2 K<sub>2</sub>RuCl<sub>5</sub>, 3 H<sub>2</sub>O. (sog. Aquo-Salz.)

Die Darstellung dieser zuerst von J. L. Howe<sup>15)</sup> beschriebenen Verbindung erfolgte in der Weise, daß 2.831 g Ruthenhydroxytrichlorid (vergl. weiter unten) mit ca. 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> l etwas Salzsäure und Alkohol, sowie 1.875 g Kaliumchlorid enthaltendem Wasser 5 Stdn. im Wasserbade erwärmt wurden<sup>16)</sup>. Nachdem die Lösung rosarote Färbung angenommen hatte, wurde noch 2 Stdn. gekocht zum Vertreiben des Alkohols, darauf filtriert und nach Einengen der Krystallisation überlassen. Die aus verschiedenen Anteilen der Lösung erhaltenen Krystalle wurden über Chlorcalcium getrocknet, Produkt I außerdem noch kurze Zeit im Trockenschrank auf 70° gehalten. Die Verbindung gab die für die sog. Aquo-pentachlororutheniate charakteristischen Reaktionen.

<sup>14)</sup> vergl. Fußnote 10.

<sup>15)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **26**, I 543 [1904].

<sup>16)</sup> Bei einem anderen Versuch, bei dem eine wenig verdünnte, stark alkohol- und salzsäure-haltige Lösung am Rückflußkühler gekocht wurde, erfolgte Abscheidung von metallischem Ruthen, das sich zum Teil als Spiegel an der Gefäßwandung niederschlug.

Produkt I: 0.6710 g Sbst.: 0.1782 g Ru, 0.7489 g AgCl, 0.2611 g KCl. — Produkt II: 0.5578 g Sbst.: 0.1493 g Ru, 0.6227 g AgCl.

|   |                        |            |
|---|------------------------|------------|
| 2K <sub>2</sub> RuCl <sub>5</sub> , 3H <sub>2</sub> O. Ber. Ru 26.48, | Cl 27.68 (an Ru geb.), | KCl 38.82. |
| Gef. „ 26.56, 26.78, „ 27.61, 27.61,                                  | „ 38.95.               |            |

Die Analysen bestätigen die für dieses Salz von Briggs<sup>17)</sup> aufgestellte Formel<sup>18)</sup>.

Die Titrationsen wurden zunächst unter den von Remy und Wagner zur Erzielung einer reinen Grünfärbung als am günstigsten erkannten Bedingungen vorgenommen. Es trat aber, ebenso wie beim reinen Ruthenrichlorid, auch bei diesem Salz des dreiwertigen Ruthens nie die Spur einer Grünfärbung auf<sup>19)</sup>. Vielmehr änderte die Lösung bei langsamem Amalgam-Zusatz ihren Farbton zunächst ganz allmählich, indem derselbe sich von dunkelgelb über rosa, rotviolett nach schwach sepiabraun verschob. Darauf erfolgte dann ziemlich unvermittelt der Übergang in blau. Wurde die Titration zu dem Zeitpunkt abgebrochen, wo gerade die erste Spur der Blaufärbung erkennbar wurde, so war ein meßbarer Verbrauch von Wasserstoff noch nicht eingetreten.

Titrationen auf eben beginnende Blaufärbung: 28.878 g Hg, V<sub>0</sub> = 31.18 ccm. Daraus folgt: 1 g Hg entspricht 1.0798 ccm H<sub>2</sub>. — Angew. 0.1811 g Sbst. (gelöst in 5 ccm Wasser + 9 ccm konz. Salzsäure), 3.63 g Hg, V<sub>0</sub> = 4.09 ccm, Φ<sub>0</sub> = 3.92 ccm. — Angew. 0.2041 g Sbst. (gelöst in 5 ccm Wasser + 15 ccm konz. Salzsäure), 8.670 g Hg, V<sub>0</sub> = 9.30 ccm, Φ<sub>0</sub> = 9.37 ccm.

Gef. Φ<sub>0</sub>—V<sub>0</sub>: 0.17, —0.07, Mittel 0.05 ccm.

Wurde nach Eintritt der Blaufärbung weiter Amalgam zugesetzt, so ergab sich ein mit der Menge des zugesetzten Amalgams steigender Wasserstoff-Verbrauch, entsprechend wie beim Ruthen(III)-chlorid.

#### Kalium-oxo-dekachloro-dirutheneat, K<sub>4</sub>[Ru<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>O].

Diese Verbindung wurde in Form tiefdunkelbrauner, schwach glänzender, in Wasser ziemlich gut löslicher Kryställchen nach drei verschiedenen Methoden erhalten: 1. Durch Umkrystallisation von nach Antony und Lucchesi<sup>20)</sup> hergestelltem Kalium-hexachloro-rutheneat aus mäßig konzentrierter Salzsäure (Produkt I); 2. durch Oxydation des im vorausgehenden Abschnitt beschriebenen Kalium-pentachloro-rutheniats mit Chlor (Produkt II); 3. nach der von Gutbier<sup>21)</sup> für die Darstellung des vermeintlichen Kalium-penta-

<sup>17)</sup> Journ. chem. Soc. London **127**, 1042 [1925].

<sup>18)</sup> Die Möglichkeit, daß außerdem das von Howe formulierte Hydrat K<sub>2</sub>RuCl<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O existiert, soll hierdurch natürlich nicht bestritten werden; vergl. hierzu auch S. H. C. Briggs, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2128 [1926].

<sup>19)</sup> Die Tatsache, daß wir bei der Reduktion unserer reinen Ruthen(III)-Verbindungen niemals eine grüne Zwischenfarbe haben beobachten können, während eine solche bei Gall und Lehmann (B. **60**, 2491 [1927]), genügend langsame Reduktion vorausgesetzt, stets auftrat, läßt uns vermuten, daß die nach der Methode von Krauß und Kükenthal hergestellten Präparate, mit denen diese Forscher gearbeitet haben, das Ruthen nicht in einer einheitlichen Wertigkeitsstufe enthielten. In der Tat haben neuerdings Crowell und Vost, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 374 [1928], durch potentiometrische Titration festgestellt, daß das nach der Methode von Krauß und Kükenthal (durch Lösen von Ruthenhydroxyd, das durch Reduktion von Kaliumruthenat mit Alkohol erhalten wurde, in Salzsäure) hergestellte Ruthenchlorid vierwertiges neben dreiwertigem Ruthen enthält. Auch die Beobachtung von Gall und Lehmann, B. **59**, 2856 [1926], daß von ihrem Ruthenchlorid bei der Reduktion mit durch Platin aktiviertem Wasserstoff mehr als 1 Äquivalent verbraucht wurde, läßt sich am zwanglosesten auf Grund dieser Annahme erklären.

<sup>20)</sup> Gazz. chim. Ital. **29**, I 312, II 82 [1899].

<sup>21)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **115**, 226 [1921].

chlororutheniats<sup>22)</sup> angegebenen Methode. Das zuletzt genannte Produkt (Produkt III) ist bereits von Remy und Wagner<sup>23)</sup> beschrieben, aber früher als wasser-haltiges Pentachlororutheniat formuliert worden.

Die folgenden Analysen beziehen sich sämtlich auf frisch hergestellte Präparate.

Produkt I, 1. Krystallisation: 1.2103 g Sbst.: 0.3377 g Ru, 1.4195 g AgCl, 0.4995 g KCl. — Produkt I, 2. Krystallisation: 0.6588 g Sbst.: 0.1827 g Ru, 0.7670 g AgCl, 0.2671 g KCl. — Produkt II: 0.2016 g Sbst.: 0.0557 g Ru, 0.2387 g AgCl, 0.0814 g KCl. — Produkt III<sup>23)</sup>: 0.6915 g Sbst.: 0.1933 g Ru, 0.8106 g AgCl + 0.5403 g AgCl. — 0.7964 g Sbst.: 0.2219 g Ru, 0.9342 g AgCl + 0.6204 g AgCl.

|  |                |                              |                 |
|--|----------------|------------------------------|-----------------|
| K <sub>4</sub> [Ru <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> O]. | Ber. Ru 27.85, | Cl 29.13 (an Ru geb.),       | KCl 40.83.      |
| Gef. I <sub>1</sub> „                                | 27.90,         | „ 29.01 (an Ru geb.),        | „ 41.26.        |
| I <sub>2</sub> „                                     | 27.73,         | „ 28.81 (an Ru geb.),        | „ 40.55.        |
| II „   | 27.63,         | „ 29.29 (an Ru geb.),        | „ 40.38.        |
| III „  | 27.95, 27.86,  | „ 29.00, 29.02 (an Ru geb.), | „ 40.64, 40.52. |
| Mittel „   | 27.81,         | „ 29.03 (an Ru geb.),        | „ 40.67.        |

Titrationen auf grün: Produkt I<sub>1</sub>: 32.613 g Hg, V<sub>0</sub> = 18.41 ccm; 43.128 g Hg, V<sub>0</sub> = 23.99 ccm; daraus folgt: 1 g Hg entspr. 0.5604 ccm H<sub>2</sub>. — Angew.: 0.1830 g Sbst.: 47.769 g Hg,  $\Phi_0 = 26.77$  ccm, V<sub>0</sub> = 21.20 ccm, 1.8 mg Ru,  $\eta_0 = 0.59$  ccm,  $\Phi_0 - V_0 - \eta_0 = 4.98$  ccm. — Angew.: 0.1830 g Sbst.: 42.131 g Hg,  $\Phi_0 = 23.61$  ccm, V<sub>0</sub> = 17.46 ccm, 2.0 mg Ru,  $\eta_0 = 0.66$  ccm,  $\Phi_0 - V_0 - \eta_0 = 5.49$  ccm.

Produkt II: 22.380 g Hg, V<sub>0</sub> = 18.04 ccm; 44.463 g Hg, V<sub>0</sub> = 34.83 ccm; daraus folgt: 1 g Hg entspr. 0.7947 ccm H<sub>2</sub>. — Angew.: 0.1475 g Sbst.: 35.618 g Hg,  $\Phi_0 = 28.28$  ccm, V<sub>0</sub> = 23.04 ccm, 2.3 mg Ru,  $\eta_0 = 0.76$  ccm,  $\Phi_0 - V_0 - \eta_0 = 4.48$  ccm. — Angew.: 0.1475 g Sbst., 25.996 g Hg,  $\Phi_0 = 20.66$  ccm, V<sub>0</sub> = 15.09 ccm, 2.9 mg Ru,  $\eta_0 = 0.96$  ccm,  $\Phi_0 - V_0 - \eta_0 = 4.61$  ccm.

Wasserstoff-Verbrauch pro mg-Atom Ruthen gef. 10.0, 11.0, 11.2, 11.5 ccm, Remy und Wagner gef. 11.5 ccm, Mittel: 11.0 ccm. Ber. für Ru<sup>IV</sup> → Ru<sup>III</sup>: 11.2 ccm.

Titrationen auf blau: 28.072 g Hg, V<sub>0</sub> = 22.12 ccm; 43.243 g Hg, V<sub>0</sub> = 33.73 ccm; daraus folgt: 1 g Hg entspr. 0.7842 ccm H<sub>2</sub>. — Angew.: 0.1830 g Sbst., 69.914 g Hg,  $\Phi_0 = 54.82$  ccm, V<sub>0</sub> = 43.48 ccm, 6.5 mg Ru,  $\eta_0 = 2.15$  ccm,  $\Phi_0 - V_0 - \frac{2}{3}\eta_0 = 9.91$  ccm. — Angew. 0.1830 g Sbst., 128.820 g Hg,  $\Phi_0 = 101.02$  ccm, V<sub>0</sub> = 86.35 ccm, 11.5 mg Ru,  $\eta_0 = 3.80$  ccm,  $\Phi_0 - V_0 - \frac{2}{3}\eta_0 = 12.14$  ccm.

Wasserstoff-Verbrauch pro mg-Atom Ruthen gef. 19.8, 24.2 ccm, Mittel: 22.0 ccm, ber. für Ru<sup>IV</sup> → Ru<sup>II</sup>: 22.4 ccm.

Die analytischen Resultate mit Einschluß der Titrationen können eigentlich keinen Zweifel mehr bezüglich der Formulierung der Verbindung hinterlassen. Trotzdem wurde auch noch auf einem anderen Wege die Richtigkeit der von uns aufgestellten Formel geprüft. Hr. Prof. Schmalfuß und Fr. Dr. Barthmeyer hatten die Freundlichkeit, auch von dieser Substanz auf mikro-analytischem Wege eine Wasserstoff-Bestimmung auszuführen. Dazu wurde ein Teil der ersten Krystallisation von Produkt I verwendet. Obgleich

<sup>22)</sup> Daß man über die wahre Zusammensetzung der schon von Claus (1845) untersuchten Verbindung so lange im Irrtum geblieben ist, erklärt sich zum Teil daraus, daß sie so leicht Chlor gegen Sauerstoff austauscht. Erfolgt dies beim Erhitzen im Trockenschrank, so kann dadurch Wasser-Abgabe vorgetäuscht werden. Gutbier und seine Schüler hatten wahrscheinlich zudem durch wirkliches Kalium-pentachlororutheniat (sogenanntes Aquosalz) verunreinigte Präparate in Händen. Zu deren Bildung war Gelegenheit gegeben, da diese Forscher zur „Beschleunigung“ der Reaktion des Ruthentetroxyds mit der Salzsäure Alkohol zuzugeben pflegten. Durch das Zusammentreffen beider Umstände erklären sich die so stark differierenden Angaben über den Grad und die Temperatur der Wasser-Abspaltung.

<sup>23)</sup> Remy und Wagner, Ztschr. anorgan. Chem. **168**, 6 [1927].

die Substanz in der seit ihrer Herstellung verflossenen Zeit etwas Wasser aufgenommen hatte, erlaubt das Ergebnis der Elementaranalyse doch, durch Zusammenstellung mit der ermittelten Änderung in der Zusammensetzung der Substanz auf den ursprünglichen Wassergehalt zurückzuschließen. Derselbe ergibt sich gleich Null in Übereinstimmung mit der von uns aufgestellten Formel.

0.6210 g Subst.: nach Glühen im  $H_2$ -Strom 0.4262 g, 0.1714 g Ru, 0.7003 g AgCl, 0.2541 g KCl. — 154.736 mg Subst.: 1.360 mg  $H_2O$ .

Gef. Ru 27.60, Cl 27.90 (an Ru geb.), KCl 40.92,  $H_2O$  0.88.

Der Vergleich dieser Resultate mit denen der ersten Analyse zeigt zunächst, daß die Substanz inzwischen 1.11 % Chlor abgespalten hatte. Wäre das Chlor lediglich durch die äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt worden, so müßte der Gehalt an Ru + KCl um 0.86 % zugenommen haben, er hat aber im Gegenteil um 0.64 % abgenommen. Auch wenn man annimmt, daß das Cl durch OH ersetzt worden ist<sup>24)</sup>, so hätte auch noch eine prozentische Zunahme statt der deutlichen Abnahme jener Werte eintreten müssen. Es bleibt so nur die Folgerung übrig, daß erheblich über den Betrag des für die beobachtete hydrolytische Spaltung erforderlich gewesenem hinausgehend Wasser aufgenommen worden ist. Abgesehen vom aufgenommenen Wasser hat der Sauerstoff-Gehalt seinen ursprünglichen Wert behalten, wie folgende beiden Zusammenstellungen zeigen:

|                                       |         |  |         |
|---------------------------------------|---------|--|---------|
| Gef. Ru + KCl + Cl                    | 96.42 % | Der Gewichtsverlust im $H_2$ -Strom setzt sich zusammen aus: |         |
| eingetret. OH, ber. a. d. ersetzt. Cl | 0.53 %  |  | Cl      |
| außer OH noch gef. $H_2O$             | 0.60 %  | $H_2O$ + OH  | 1.13 %  |
| zusammen                              | 97.55 % | O (Diff. gegen den gef. Gewichtsverlust)                     | 2.34 %  |
| O = Differenz gegen 100               | 2.45 %  | gef. Gewichtsverlust   | 31.37 % |
| O, ber. für $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$       | 2.19 %  |  |         |

### Ruthenhydroxytrichlorid.

In der rotbraunen Lösung, die man durch Einwirkung von konz. Salzsäure auf Ruthentetroxyd erhält, liegt, auch nachdem man wiederholt mit Salzsäure abgeraucht hat, das Ruthen im vierwertigen Zustande vor<sup>25)</sup>. Dies folgt, abgesehen von der Tatsache, daß man aus dieser Lösung durch Kaliumchlorid-Zusatz die im vorausgehenden Abschnitt beschriebene Verbindung isolieren kann, aus den Ergebnissen der von Remy und Wagner mit dieser Lösung vorgenommenen Titrationen. Zieht man von den gefundenen  $\Phi_0 - V_0$ -Beträgen die aus dem abgeschiedenen Ruthen sich ergebenden  $\varphi_0$ -Beträge ab, so erhält man aus den Versuchen von Remy und Wagner<sup>26)</sup> folgende Werte für den Wasserstoff-Verbrauch pro mg-Atom Ruthen bei der Titration auf grün:

gef. 11.3, 11.4, 11.1, 11.2; 10.8, 11.2, 11.2; 11.2; Mittel 11.2 ccm;  
ber. für  $Ru^{IV} \rightarrow Ru^{III}$ : 11.2 ccm.

Bei den Titrationen auf blau stieg die zur Reduktion des in Lösung verbleibenden Ruthens verbrauchte Wasserstoff-Menge ( $\Phi_0 - V_0 - \frac{2}{3} \varphi_0$ ) mit

<sup>24)</sup> Ein Gleiches würde für Annahme gelten, daß 1 Cl durch 2 Äquivalente O ersetzt worden wäre, was dann möglich war, wenn die Substanz vorher das Ruthen teilweise im dreiwertigen Zustande enthielt.

<sup>25)</sup> Daß zunächst Reduktion bis zur vierten Stufe erfolgt, haben bereits Ruff und Vidic, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 49 [1924], nachgewiesen. Sie nahmen aber an, daß die Reduktion langsam bis zur dritten Stufe weiterginge.

<sup>26)</sup> a. a. O.; genauere Einzeldaten s. Dissertation Th. Wagner, Hamburg 1927.



steigendem Amalgam-Zusatz von 75 % auf über 92 % der theoretisch für den Übergang  $\text{Ru}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$  erforderlichen. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß ebenso wie bei dem im vorigen Kapitel beschriebenen Salz, bei dessen Titration auf blau von Remy und Wagner gleichfalls der theoretische Wasserstoff-Verbrauch noch nicht ganz erreicht wurde, so auch bei dieser Lösung der theoretische Wert erreicht worden wäre, wenn man die Amalgam-Menge genügend gesteigert hätte. Bei der graphischen Darstellung der früher gefundenen Werte in ihrer Abhängigkeit vom Amalgam-Verbrauch ist die Tatsache, daß das Maximum des Wasserstoff-Verbrauchs noch nicht erreicht wurde, auch aus dem Verlauf der Kurve ersichtlich. Durch extrapolatorische Verlängerung der Kurve findet man, daß, um bei gleichbleibender Konzentration des Amalgams den theoretischen Wert zu erreichen, mindestens das  $1\frac{1}{2}$ -fache der tatsächlich angewandten Höchstmenge Amalgam hätte zugesetzt werden müssen. Ob man dabei in mehr oder weniger saurer Lösung arbeitet, ist von untergeordneter Bedeutung. Es scheint jedoch, daß, je schwächer sauer die Lösung ist, um so mehr Ruthen metallisch abgeschieden wird.

Dampft man die genannte rotbraune Lösung ein, so hinterbleibt ein tiefdunkelbrauner, in Wasser leicht löslicher Rückstand, der, wenn das Eindampfen bis zur Gewichtskonstanz vorgenommen wird, Ru, Cl und O annähernd im Verhältnis 1 : 3 : 1 enthält<sup>27)</sup>. In der Lösung ist also die Verbindung  $\text{RuCl}_3(\text{OH})$  anzunehmen. Das durch Umsetzung von  $\text{RuO}_4$  mit HCl zunächst entstandene Ruthentetrachlorid erleidet demnach eine in stark saurer Lösung auf der ersten Stufe stehen bleibende Hydrolyse. Unter Berücksichtigung dieser ergibt sich für die Umsetzung des Ruthentetroxyds mit konz. Salzsäure die folgende Formulierung:  $\text{RuO}_4 + 7\text{HCl} = \text{RuCl}_3(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ .

#### Zusammenfassung.

Das reine wasser-lösliche Ruthentrichlorid unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nicht von dem wasser-unlöslichen; insbesondere enthält es keinen Wasserstoff; das Ruthen ist darin dreiwertig.

Es verbraucht bei der Amalgam-Titration auf blau maximal 1 Äquivalent Wasserstoff. Ebensoviel verbraucht das sog. „Aquo-pentachlororutheniat“ von Howe. Die Zusammensetzung des letzteren wurde in Bestätigung der von Briggs aufgestellten Formel zu  $2\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ermittelt.

Die Verbindung, die durch Umsetzung von Ruthentetroxyd mit Salzsäure entsteht, enthält nicht, wie früher angenommen wurde, das Ruthen im dreiwertigen, sondern im vierwertigen Zustande; denn sie verbraucht maximal 2 Äquivalente Wasserstoff bei der Titration auf blau. Aus der Lösung derselben läßt sich leicht das Doppelsalz  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$  gewinnen, das auch nach verschiedenen anderen Methoden als wohldefinierte Verbindung erhalten wurde. Diese Verbindung — gleichfalls mit vierwertigem Ruthen — tritt an die Stelle der früher sog. braunen oder  $\alpha$ -Pentachlororutheniate.

Die bei vollständiger Reduktion gebildete blaue Lösung enthält das Ruthen im zweiwertigen Zustande. Dagegen leitet sich die grüne Verbindung, die in stark salzsaurer Lösung intermediär bei der Reduktion gebildet wird — jedoch nur, wenn man von Verbindungen des vierwertigen Ruthens ausgeht —, vom dreiwertigen Ruthen ab.

<sup>27)</sup> Zahlreiche Ergebnisse von Eindampfversuchen sind in der Dissertation von Wagner mitgeteilt.