

Brom-Überschuß gegen die Umsetzungsgleichung:  $3 \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 + 2 \text{P} + 22 \text{Br} = 3 \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{Br})_2 + 2 \text{HPO}_3 + 10 \text{BrH}$  angewendet wird, ohne daß hier (eine Folge der unverzweigten Kette) mehr Bromatome als die zwei in  $\alpha$ -Stellung zu den Carboxylgruppen eintretenden im Reaktionsprodukt sich gefunden hätten.

### 109. W. N. Ipatiew: Verdrängung von Metallen und ihren Oxyden durch Wasserstoff unter Druck bei hohen Temperaturen: W. N. Ipatiew und O. E. Swjaginzew: Einwirkung von Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen auf Lösungen von Rutheniumsalzen.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

In früher veröffentlichten Arbeiten<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß der Wasserstoff unter Druck bei 120–350° Metalle (Kupfer, Zink, Wismut, Cadmium, Nickel u. a.) aus den Lösungen ihrer Salze verdrängt. Die einen von diesen Metallen (Kupfer, Cadmium, Silber) setzen sich aus den Lösungen in rein metallischem Zustande ab, während andere (Eisen, Mangan u. a.) mit Wasser reagieren und Hydroxyde liefern oder als wasser-freie Sauerstoff-Verbindungen niedergeschlagen werden. Ein außerordentliches Interesse bot die Einwirkung von Wasserstoff unter Druck auf Lösungen von Rutheniumsalzen, da nach den Angaben von Claus<sup>2)</sup>, Gutbier<sup>3)</sup>, Remy<sup>4)</sup>, Linde<sup>5)</sup> u. a., die die Oxyde des Rutheniums untersucht haben, metallisches Ruthenium leicht bei Reduktionen entsteht und andererseits auch leicht die wäßrigen und wasser-freien Sauerstoff-Verbindungen gibt. Es konnte erwartet werden, daß dieses Metall bei der Einwirkung von Wasserstoff auf seine Salze je nach den Reaktions-Bedingungen verschiedene Reaktions-Produkte liefern würde: bald wird es sich wie das Eisen verhalten, dessen Analogon es ist, unter anderen Bedingungen dagegen wird es den Metallen der Platin-Gruppe, denen es nach seinen Eigenschaften am nächsten steht, ähnlich sein.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche dienten verdünnte, etwas mit Salzsäure angesäuerte, wäßrige Lösungen von Kalium-, Natrium-, Ammonium-pentachloro-ruthenaten, sowie die Lösung des Oxychlorids der Rutheniumsäure,  $\text{H}_2\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ . Alle diese Salze geben unter dem Einfluß von Wasserstoff genau dieselben Reaktions-Produkte.

Die Versuche wurden in der „Ipatiewschen Bombe“ in großen Reagenzgläsern aus schwerschmelzbarem Glas ausgeführt. Erhitzt wurde 6–10 Stdn. in einem elektrisch heizbaren Luft-Thermostat. Die bei den Versuchen verwendeten Drucke wurden zwischen 60 und 150 Atm. gewählt. Die Einwirkung von Wasserstoff auf Lösungen von Rutheniumsalzen wurde bei Temperaturen zwischen Zimmer-Temperatur und 350° untersucht.

<sup>1)</sup> Ipatiew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41** [1909], **43** [1911], **58**, 664 [1926]; B. **56**, 1663 [1923].

<sup>2)</sup> Claus, Chemische Untersuchung der Rückstände des Uraler Platin-Erzes und des Metalls Ruthenium [Kasan 1845]; A. **59**, 234 [1846].

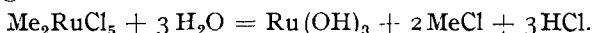
<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **45**, 243 [1905], **96**, 182 [1916].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **137**, 365 [1924].

<sup>5)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **163**, 345 [1927].

Die Ergebnisse der Versuche zeigten, daß bereits bei Zimmer-Temperatur die reduzierende Wirkung des unter Druck stehenden Wasserstoffs auf Rutheniumsalz-Lösungen einsetzt, wobei die Geschwindigkeit der Reduktion mit dem Druck zunimmt. Unter 50 Atm. bei 25° wurden 20 ccm Lösung innerhalb 3 Tage entfärbt; dasselbe Resultat wurde unter 150 Atm. in einem Tage erreicht.

Die Salze  $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$ ,  $\text{K}_2\text{RuCl}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{RuCl}_5$  reagieren gleichartig nach der Gleichung:



Die sofort nach dem Versuch ausgeführte Untersuchung des schleimigen, schwarzen Niederschlags zeigte, daß er aus Rutheniumhydroxyd bestand, das beim Glühen in  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  übergeht. Eine Analyse des Niederschlags mußte unterbleiben, da er beim Trocknen äußerst unbeständig ist und rasch sein Aussehen ändert.

Läßt man den bei der Einwirkung des Wasserstoffs erhaltenen Niederschlag von Rutheniumhydroxyd unter der sauren Reaktions-Flüssigkeit stehen, so beginnt das Ruthenium wiederum in Lösung zu gehen unter Gelbfärbung der Flüssigkeit.

Analog wurden Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt. Bei 85° (unter 65 Atm.) war die Reduktion der Rutheniumsalz-Lösungen nach 6 Stdn. beendet. Am Boden eines jeden von den drei Reaktionsgefäßen lag ein schwerer, schwarzer Niederschlag. Die Flüssigkeit war völlig farblos, ihre Reaktion sauer.

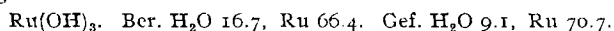
Einer der Niederschläge wurde unter der Flüssigkeit belassen, die sich nach 2 Tagen gelb färbte.

Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag als zusammengewachsenes Gebilde sehr kleiner Kryställchen.

Die Analyse des getrockneten Niederschlags zeigte einen Ruthenium-Gehalt von 68,0%, gegen 66,4%, die der Formel  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  entsprechen würden. Die Differenz dürfte wohl aller Wahrscheinlichkeit gemäß darauf beruhen, daß bei dem vorsichtigen Trocknen die Entwässerung nicht vollständig wurde. Beim Erwärmen an der Luft findet Selbstentzündung statt unter Übergang in das wasser-freie Oxyd.

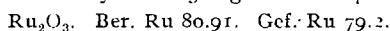
Bei einem 6-stdg. Versuch unter 80 Atm. und bei 160° wurden eine farblose Lösung und ein schwarzer Niederschlag am Boden des Reagenströhrchens erhalten. Unter dem Mikroskop erwies er sich als uneinheitlich: neben glänzenden Häutchen des Hydroxyds fanden sich kleine schwarze Kryställchen des wasser-freien  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ .

Die Analyse der vorsichtig getrockneten Substanz ergab: 0,0651 g Sbst.: 0,0061 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,0460 g Ru.



Diese Analysen-Zahlen besagen, daß eine bedeutende Menge wasser-freien Oxyds beigemischt war. Beim Erhitzen des Niederschlags wurde im Augenblick des Überganges in das wasser-freie Oxyd das für  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  charakteristische Selbstaufglühen beobachtet.

Analyse des geglühten Oxyds: 0,0581 g Sbst.: 0,0460 g Ru.



Endlich wurden Versuche bei noch erhöhtem Druck und höherer Temperatur ausgeführt: 125 Atm., 350<sup>0</sup>, Dauer 6 Stdn. Der Niederschlag bestand in diesem Falle aus grauen, etwa 0.1 mm großen Kryställchen, von denen jedesmal mehrere zusammengewachsen waren. Dazwischen fanden sich in geringer Menge kleinere schwarze Kryställchen. Als der Niederschlag unter der sauren Lösung 2 Wochen lang stehen blieb, verfärbte er sich nicht. In konz. Salzsäure war er unlöslich.

Die Analyse zeigte, daß der Niederschlag kein Wasser, folglich auch keine Hydroxyde enthält. Der Ru-Gehalt war 97.7%. Es war also unter den genannten Bedingungen metallisches Ruthenium mit geringer Beimengung von Oxyden entstanden.

Am Beispiel der Reduktion wäßriger Rutheniumsalz-Lösungen durch Wasserstoff war also zu beobachten, daß bei Erhöhung des Druckes und der Temperatur ein allmählicher Übergang von den sich anfangs abscheidenden Hydrat-Formen des Metalloxyds,  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ , aq, und von  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  zu dem wasser-freien Oxyd  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  und dann zum metallischen Ruthenium stattfindet. Eine Ausscheidung der Oxyd-Zwischenform  $\text{RuO}$  konnte nicht beobachtet werden; desgleichen wurde kein einziges Mal die blaue Färbung der Lösung beobachtet, die zu entstehen pflegt, wenn Rutheniumsalze mit Zink oder Schwefelwasserstoff reduziert werden.

Leningrad, 8. Dezember 1928.

#### 110. N. A. Orlow:

#### Über pyrogene Dissoziation einiger kondensierter Ringsysteme.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 6. Juni 1928.)

In meiner voraufgegangenen Arbeit<sup>1)</sup> zeigte ich am Beispiel des Phenanthrens, daß bei einem kondensierten Ringsystem der pyrogenen Dissoziation unter Wasserstoff-Druck eine richtige Hydrierung vorausgeht und erst dann der Zerfall des Moleküls folgt. Diese Beobachtung steht in voller Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Spilker und Zerbe<sup>2)</sup> über die Berginisierung einiger Kohlenwasserstoffe; aus diesen Beobachtungen folgt, daß die Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen auch ohne die gewöhnlichen Katalysatoren, allein unter dem Einfluß der erhöhten Temperatur, leicht Wasserstoff addieren und Hydride bilden. Die Aufspaltung der letzteren fand bei den genannten Autoren nur in geringem Ausmaße statt. Dagegen haben Kling und Florentin<sup>3)</sup>, die unter analogen Bedingungen arbeiteten, bei ihren Versuchen, z. B. mit Naphthalin, bereits die Bildung größerer Mengen Benzol-Kohlenwasserstoffe beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit unternahm ich ein genaueres Studium der Produkte der Phenanthren-Berginisierung, deren allgemeine Reaktionsrichtung ich bereits früher festgestellt hatte; ferner untersuchte ich

<sup>1)</sup> B. 60, 1950 [1927].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1138—1143 [1926].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 41, 864 [1927].