

2 Mol., drückte sie auf schwach gelb herab. Bei dem günstigsten Verhältnis von $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O auf 1 Mol. NH_3 war die Rotfärbung bei -78° am intensivsten, bei -65° war sie nur orange und bei -46° verschwunden (im durchströmenden 6-proz. Ozon). Bei Abkühlung mit flüssiger Luft sammelt sich die blaue Lösung über der festen Masse, ohne sie zu färben. Am Austritts-ende des Apparates ließ sich von Anfang an mit Tetramethylbase stets Ozon nachweisen.

In dem von Rupert⁵⁾ angegebenen Erstarrungs-Diagramm des Systems Ammoniak-Wasser treten zwei nahe an einander liegende Maxima, beide bei -79° , entsprechend den Verbindungen $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$, auf. Zwischen ihnen befindet sich ein etwas undeutliches Minimum mit nur 5° Temperatur-Senkung. Es ist aber jedenfalls auffallend, daß die Färbung durch Ozon gerade in dem Temperatur-Gebiet am stärksten auftritt, wo zufolge dem Erstarrungs-Diagramm Bindung von Wasser an Ammoniak sehr stark vorhanden ist. Auf den ersten Blick möchte es hiernach scheinen, als ob es das Semihydrat $2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ sei, welches mit dem Ozon reagiert. Indessen mögen in Anbetracht der Schwierigkeit solcher Messungen in diesem Temperatur-Gebiet wohl Zweifel erlaubt sein, ob aus dem Erstarrungs-Diagramm tatsächlich die Existenz von zwei, bei gleicher Temperatur erstarrenden Hydraten sicher entnommen werden kann, oder ob vielleicht nicht viel mehr daraus geschlossen werden darf, als daß ein Maximumpunkt bei dieser Temperatur vorhanden ist, der auf die Existenz eines Hydrates hinweist. Andererseits könnte ein Ammoniak-Überschuß der Beständigkeit der Verbindung insofern förderlich sein, als in dem Gleichgewicht $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$ das Wasser dann noch vollständiger an Ammoniak gebunden sein muß, als wenn nur ein Mol. NH_3 auf ein Mol. H_2O zur Anwendung kommt, und dann im letzten Fall die bei noch stärkerer Vermehrung des Wassers so deutliche Zerstörung der gefärbten Verbindung schon eingreift. Die gefärbte Verbindung ist übrigens sehr zersetzlich. Wenn der Ozonstrom abgestellt wird, so verblaßt sie auch bei Festhalten der Temperatur von -76° schon im Lauf einer halben Stunde sehr stark.

185. W. Manchot und J. Düsing:

Über Ruthenium(III)-nitroso-pentacyan-kalium, ein Analoges des Nitroprussid-kaliums.

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

(Eingegangen am 3. April 1930.)

Das Ruthenium ist in dem Typus mancher Verbindungen dem Eisen ähnlich; es unterscheidet sich aber von diesem durch die Fähigkeit, in einer Anzahl von Wertigkeitsstufen aufzutreten, welche beim Eisen fehlen oder sehr schwer zugänglich zu sein scheinen. Je deutlicher nun die Ähnlichkeit des Rutheniums mit dem Eisen erkennbar wird, um so mehr gewinnt auch die Vermutung an Wahrscheinlichkeit, daß beim Eisen mehr Wertigkeitsstufen auftreten müssen als in den gebräuchlichsten Eisenverbindungen vorliegen. Die von mir ausgeführten Studien über die Existenz höherer und niederer Wertigkeitsstufen des Eisens¹⁾ erhalten somit indirekte

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 866 [1909].

¹⁾ B. **34**, 2479 [1901]; A. **460**, 179 [1928], **470**, 261 [1929].

Bestätigung und Ergänzung, wenn die Analogie zwischen Eisen- und Rutheniumverbindungen sich noch weiter ausbauen läßt.

Ich habe deshalb den NO-Verbindungen, die für das Eisen so charakteristisch sind, auch beim Ruthenium meine Aufmerksamkeit zugewendet, und es gelang neuerdings, das schon von anderer Seite vergebens gesuchte Analogon des Nitro-prussid-kaliums, $K_2Fe(CN)_5NO + 2H_2O$, beim Ruthenium in Gestalt der wohl definierten Verbindung $K_2Ru(CN)_5NO + 2H_2O$ zu isolieren.

Man geht hierfür aus von Kalium-ruthenium(II)-cyanid, $K_4Ru(CN)_6$, welches Klaus schon 1854 entdeckt und Howe 1896 leichter zugänglich gemacht hat. Durch Zusammenbringen von $RuCl_3$ mit Cyankalium läßt es sich leicht gewinnen. Zur Darstellung der Nitrosoverbindung wird es mit Salpetersäure behandelt: 1 g wird mit 40 ccm verd. Salpetersäure (konz. Säure der $d = 1.4$ mit dem gleichen Vol. Wasser) übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Kalium-ruthenium(II)-cyanid löst sich rasch, wobei die Flüssigkeit vorübergehend grünliche Färbung annimmt. Man erwärmt auf dem schwach siedenden Wasserbade unter häufigem Umrühren etwa 2 Std., bis die Salpetersäure verdampft ist. Man kann auch zuerst die Hälfte der angegebenen Salpetersäure anwenden und 2-mal abdampfen, was aber kaum notwendig ist. Wenn die Salpetersäure nahezu verdampft ist, läßt man erkalten und digeriert den Rückstand wiederholt mit kaltem Wasser unter Zerreiben, und zwar so lange, bis im Filtrat keine Salpetersäure mehr nachweisbar ist. Das abfiltrierte und mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschene Salz wird an der Luft getrocknet. Man kann es auch auf dem Wasserbade einige Minuten trocknen. Es bleibt dann beim weiteren Liegen an der Luft gewichts-konstant. Doch verliert es bei zu langem Erwärmen von seinem Krystallwasser.

Zur Analyse wurde sowohl das wasser-haltige wie das über P_2O_5 entwässerte Salz verwendet. Zur Bestimmung des Rutheniums wurde die Substanz mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei er sich mit blutroter Farbe löst. Man gibt Ätzkali und Hydrazin-Sulfat zu, erwärmt und filtriert. Das Filtrat mit dem Ruthenium wurde im Schiffchen unter Überleiten von Luft verascht und der Rückstand im Wasserstoffstrom geglüht. Nachher wurde mit heißer verd. Essigsäure ausgewaschen, wiederum abfiltriert, nochmals verascht und aufs neue im Wasserstoffstrom geglüht. Diese Behandlung mit Essigsäure und Wasserstoff wurde bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Zur Bestimmung des Kaliums wurde die Substanz zunächst durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zersetzt (in Luft verpufft sie). Darauf wurde mit heißer verd. Schwefelsäure extrahiert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand als K_2SO_4 gewogen. Für die Bestimmung des Kohlenstoffs wurde die Substanz mit gepulvertem Kaliumbichromat überschichtet. Die Verbrennung muß sehr langsam erfolgen, weil sonst Verpuffung eintritt. Ganz schwache Verpuffungen lassen sich gleichwohl nicht absolut vermeiden. Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt.

0.1005 g Sbst. (luft-trocken): 0.0276 g Ru. — 0.1930 g Sbst.: 0.1110 g CO_2 . — 0.1179 g Sbst.: 23.9 ccm N (19°, 717 mm). — 0.5521 g Sbst.: 0.2538 g H_2O .

$K_2Ru(CN)_5NO + 2H_2O$. Ber. Ru 27.05, C 15.96, N 22.36, H_2O 9.58.

Gef. „ 27.35, „ 15.69, „ 22.35, „ 9.76.

Ein auf dem Wasserbade getrocknetes Präparat verlor über P_2O_5 9.18%.

0.0912 g Sbst. (wasser-frei): 20.9 ccm N (19°, 709 mm). — 0.1143 g Sbst.: 0.0740 g CO_2 . — 0.2481 g Sbst.: 0.1261 g K_2SO_4 .

$K_2Ru(CN)_5NO$. Ber. K 23.00, C 17.65, N 24.73. Gef. K 22.81, C 17.66, N 25.00.

Das nicht in der Wärme getrocknete Salz wird nach ein paar Tagen an der Luft gewichts-konstant und hat nach der Analyse die Zusammensetzung $K_2Ru(CN)_5NO + 2H_2O$. Dieses Salz verliert sein Krystallwasser im Vakuum über P_2O_5 ziemlich rasch und wird innerhalb weniger Tage gewichts-konstant, indem wasser-freies $K_2Ru(CN)_5NO$ hinterbleibt. Das wasserhaltige Salz ist ein braunrotes, mikro-krystallinisches Pulver. Das Mikroskop zeigt Krystall-Fragmente an, weil durch das Umarbeiten der Substanz auf dem Wasserbade bei der Darstellung die Ausbildung gut ausgebildeter Krystalle verhindert wird. Die wasser-freie Substanz hat etwas hellere, gleichmäßig rostbraune Farbe. In Wasser löst sich das Salz auch beim Erwärmen nur sehr schwer. Umkrystallisieren aus Wasser ist deshalb nicht möglich. Bei einigem Stehen mit lauwarmem Wasser nimmt letzteres schwach orangerote Färbung an. Beim trocknen Erhitzen verbrennt die Substanz unter Feuer-Erscheinung und Verpuffung, wobei sich schwarzer Rauch von Ruthenium entwickelt. Beim Einwerfen in ein vorgeheiztes, mit Luft oder Sauerstoff gefülltes Reagensglas bekommt man auch wohl Spiegelbildung auf der Glaswand.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Schwefelammonium: Die Lösung des Salzes gibt damit eine rote, schwach blautichige Färbung. Bei Ausführung der Reaktion darf man wegen der geringen Löslichkeit der NO-Verbindung nur eine kleine Menge von verd. Schwefelammonium oder Alkalisulfid zugeben, weil Überschuß von Ammonium- oder Alkalisulfid die Farbe sehr rasch zerstört, und man sie daher eventuell überhaupt nicht zu Gesicht bekommt.

Gleiches Verhalten zeigt übrigens auch das Nitro-prussid-natrium des Eisens gegen Schwefelalkali und Schwefelammonium, was wir in der Literatur nirgendswo erwähnt finden konnten. Letzteres hängt jedenfalls damit zusammen, daß man praktisch meist den umgekehrten Fall hat, nämlich viel Nitroprussidsalz und wenig Alkalisulfid. Versetzt man dagegen eine kleine Menge von äußerst verdünntem Nitro-prussid-natrium mit konz. Schwefelammonium auf einmal, so bleibt die charakteristische Färbung aus, ebenso bei Zusatz von Kalium- oder Natriumsulfid. Es kommt je nach den Konzentrationen auch vor, daß die Färbung für einen Moment sichtbar ist, aber fast sofort wieder verschwindet, während bei genügender Verdünnung des Schwefelammoniums bzw. Schwefelalkalis Spuren von Nitro-prussid-natrium noch deutlich angezeigt werden.

Gegen konz. Ammoniak verhält sich das Nitro-prussid-kalium des Rutheniums ähnlich wie die Nitro-prussid-alkalisalze des Eisens. Es entwickelt sich reichlich Stickstoff, und der nachträgliche Zusatz von Schwefelammonium gibt dann keine charakteristische Färbung mehr. Es scheint also auch mit Ammoniak eine ähnliche Reaktion einzutreten, wie sie das Nitro-prussid-natrium des Eisens zeigt²⁾.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zur Beschaffung von Material zu diesen Versuchen bewilligt hat, möchte ich hiermit meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

²⁾ K. A. Hofmann, Ztschr. anorgan. Chem. 10, 264 [1895]; vergl. Manchot, B. 46, 3514 [1913].