

## Vergleich der Leitfähigkeiten einiger Farbsalze.

Da es sich für uns nur um allgemein orientierende Versuche handelte, beschränkten wir uns auf den Vergleich der Leitfähigkeit einer Reihe unserer Farbsalze mit anderen bekannten bei einer bestimmten Konzentration. Die Messung der Leitfähigkeiten wurde mittels Tauch-elektroden bei 25° in  $\frac{1}{1000}$ -molaren methyllalkoholischen Lösungen durchgeführt. Gemessen wurde die Leitfähigkeit des Dibromids (I), des Eisenchlorid-Farbsalzes (II) und des Diperchlorats (III) aus dem vierfach aminierten Tetraphenyl-äthylen, sowie des einsäurigen Perchlorats (IV) aus dem vierfach aminierten Benzpinakon, zum Vergleich hiermit noch die von Wursters Rot (V), Krystallviolett (VI) und dem Perchlorat aus Michlers Hydrol (VII).

|                                      | I     | II    | III   | IV    | V     | VI   | VII  |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Gef. Leitfähigkeiten $K \times 10^6$ | 138.7 | 189.6 | 166.8 | 166.6 | 134.7 | 70.9 | 94.1 |

Die Leitfähigkeiten der Farbstoff-Lösungen blieben bei längerem Stehen konstant. Die Leitfähigkeit des in Aceton gelösten Dijodids stimmt mit der der Lösung des Äthylens nach Zusatz von acetonischer Jodlösung überein.

**437. H. Gall und G. Lehmann: Über zweiwertiges Ruthenium.**

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]  
(Eingegangen am 1. November 1927.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die Ergebnisse einer Untersuchung über die katalytische Reduktion von Salzen des dreiwertigen Rutheniums veröffentlicht. Wir erhielten hierbei eine tiefblaue Lösung, die beim Abdunsten eine schwarzblaue Substanz lieferte, deren Analyse ein Verhältnis von Ruthenium zu Chlor wie 1 : 2 ergab. Auf Grund dieser Analysen-Ergebnisse und unter Berücksichtigung der quantitativen Messungen des Wasserstoff-Verbrauchs bei der Reduktion, kamen wir zu dem Ergebnis, daß die „blaue Lösung“ des Rutheniums zweiwertiges Ruthenium enthält.

Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen haben kürzlich H. Remy und Th. Wagner<sup>2)</sup> die Behauptung aufgestellt, daß in der blauen Lösung einwertiges Ruthenium vorliegen solle. Bereits in einer früheren Arbeit Remys<sup>3)</sup> findet man die Annahme eines einwertigen Rutheniums. In dieser ersten Arbeit hat Remy als Reduktionsmittel Natrium-amalgam benutzt, das zu einer angesäuerten Lösung eines Rutheniumchlorids zugegeben wurde. Mit dem steigenden Zusatz des Reduktionsmittels tritt nach seinen Angaben eine Aufhellung der Farbe ein, die nach Verbrauch von einem Äquivalent Wasserstoff in rein blau übergeht, weshalb Remy das Auftreten der blauen Farbe als Indicator für den Endpunkt der Titration verwandte. Remy nahm damals an, daß zweiwertiges Ruthenium farblos oder fast farblos sei. In der schon erwähnten weiteren Mitteilung haben H. Remy und Th. Wagner unter Anwendung des gleichen Reduktionsmittels eine Ab-

1) H. Gall und G. Lehmann, B. **59**, 2856 [1926].

2) H. Remy und Th. Wagner, B. **60**, 493 [1927].

3) H. Remy, Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920].

hängigkeit des Reduktionsvorganges von der Säure-Konzentration festgestellt. Bei geringer Säure-Konzentration ist nach ihren Angaben bei der Reduktion nur eine Blaufärbung zu beobachten, der undeutlich eine rasch vorübergehende grünliche Färbung vorangehen soll, während in konzentrierteren Säuren primär eine deutliche Grünfärbung auftritt. Die grüne Lösung enthält nach den Messungen der beiden Forscher zweiwertiges Ruthenium, während das Ruthenium in der blauen Lösung nach Verbrauch von zwei Äquivalenten Wasserstoff in der einwertigen Form vorliegen soll. Da die Mitteilung von H. Remy und Th. Wagner vollkommen in Widerspruch zu unseren Ergebnissen steht, haben wir die Angaben der beiden Autoren unter Anwendung der von ihnen mitgeteilten Methode wiederholt und können ihre Beobachtungen nicht bestätigen.

### Beschreibung der Versuche.

Reduktion von Ruthenium(III)-chlorid mit Natrium-amalgam.

H. Remy benutzte bei seinen Versuchen ein Rutheniumchlorid, das durch Abrauchen des Tetroxydes mit Salzsäure erhalten worden war. Da wir gegen diese Art der Darstellung von Ruthenium(III)-chlorid Bedenken hatten<sup>4)</sup>, gingen wir von einem Ruthenium(III)-chlorid aus, welches nach Krauss und Kükenthal<sup>5)</sup> aus dem Hydroxyd durch Abrauchen mit Salzsäure dargestellt war.

0.9 g reines  $RuCl_3$  wurden in 50 ccm Wasser, dem 10 ccm konz. Salzsäure zugesetzt waren, gelöst. Den Ruthenium-Gehalt der Lösung bestimmten wir durch Reduktion mit Hydrazin bei Gegenwart von Alkali. Der gut filtrierbare Niederschlag wurde nach dem Veraschen des Filters im Wasserstoffstrom reduziert. Da es schwer zu vermeiden ist, daß das Metall noch Spuren von Alkali festhält, haben wir stets das metallische Ruthenium mit 2-proz. Essigsäure ausgewaschen.

Das als Reduktionsmittel dienende Natrium-amalgam, das in der üblichen Weise dargestellt war, erhitzen wir 15 Min. unter dauerndem Rühren auf 50° und filtrierten dann das erkaltete Amalgam mehrmals durch einen Jenaer Vorstoß aus gesintertem Glas. Auf diese Weise erzielten wir ein vollkommen homogenes Amalgam. Bei den Versuchen verwandten wir eine ähnliche Apparatur, wie sie von H. Remy beschrieben worden ist. Wir haben jedoch das kleine drehbare Näpfchen weggelassen, da die geringste Undichtigkeit beträchtliche Verluste an Wasserstoff durch Diffusion mit sich bringt. Außerdem waren alle Anschlußteile zwischen Gummi und Glas nach dem Vorgang von W. Manchot<sup>6)</sup> mit Paraffin gedichtet. Das Abdichten mit Paraffin ist unerlässlich, da wir unter sonst gleichen Bedingungen ohne Abdichten beträchtliche Wasserstoff-Verluste beobachtet hatten.

Zur Bestimmung des Natriumgehalts im Amalgam zersetzten wir zu Beginn und am Ende jeder Versuchsreihe zum Zwecke eines Leerversuchs eine beliebige Menge Amalgam mit 16-proz. Salzsäure im Kohlensäure-Strom, der aus Natriumbicarbonat entwickelt wurde, fingen den Wasserstoff in einem Azotometer auf und wogen das Quecksilber zurück.

<sup>4)</sup> Wir möchten hier nur kurz darauf hinweisen, daß nach Charonnat, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1271 [1925], bei der Reaktion von Tetroxyd mit Salzsäure komplexe Verbindungen, die sog. Aquosalze (braune Reihe), entstehen, welche vierwertiges Ruthenium,  $K_2RuCl_6 \cdot OH$ , enthalten. Außerdem erhalten wir bei Abschluß dieser Arbeit Kenntnis von einer Veröffentlichung von Jas. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2381 [1927], der den Befund Charonnats bestätigte und seinerseits die Ansicht vertritt, daß in der blauen Lösung zweiwertiges Ruthenium vorliegen dürfte.

<sup>5)</sup> Krauss und Kükenthal, Ztschr. anorgan. Chem. **132**, 316 [1924].

<sup>6)</sup> W. Manchot, Ztschr. anorgan. Chem. **141**, 42 [1924].

Unmittelbar anschließend, reduzierten wir unter Zugabe verschiedener Säuremengen 5 ccm der Ruthenium(III)-chlorid-Lösung — entspr. 0.0401 g Ruthenium — tropfenweise mit Natrium-amalgam, das durch zeitweiliges Schwenken innerhalb der Lösung in Bewegung gehalten wurde. Die Farbe der rotbraunen Lösung blieb nach Zugabe der ersten Tropfen fast unverändert, schließlich nahm sie einen grünen Ton an, der bei weiterem, sehr langsamem Zusatz von Amalgam allmählich in ein intensives Grün überging. Schließlich trat das reine Blau auf, das wir auch bei unseren katalytischen Reduktionen beobachtet hatten. Nachdem noch mehr Amalgam zugegeben war, wurde der im Kolben befindliche Wasserstoff in das Azotometer übergetrieben. Das Durchleiten von Kohlendioxyd wurde so lange fortgesetzt, bis Konstanz des aufgefundenen Gasvolumens zu beobachten war. Das Auftreten dieser Konstanz erforderte ein mindestens  $\frac{1}{2}$ -stdg. Spülen mit Kohlendioxyd, obwohl das Quecksilber während dieser Zeit in Bewegung gehalten war. Offensichtlich ist es sehr schwierig, die letzten Natrium-Spuren aus dem Quecksilber zu entfernen, da speziell in diesem Fall das Quecksilber von einer teilweise zusammenhängenden Schicht metallischen Rutheniums bedeckt ist. Nach Beendigung des Versuchs pipettierten wir vorsichtig die blaue Lösung ab, deren letzte Reste durch Nachspülen vom Quecksilber getrennt wurden.

Zur Errechnung des für die Reduktion verbrauchten Wasserstoffs ist es notwendig, die Menge des ausgefallenen metallischen Rutheniums zu bestimmen. Remy und Wagner destillierten zu diesem Zweck das Quecksilber ab und bestimmten den Rückstand als metallisches Ruthenium. Da es sich bei dieser Methode darum handelt, einige Milligramm Ruthenium aus 40—50 g Quecksilber zu isolieren und zur Wägung zu bringen, haben wir es vorgezogen, die bei der Reduktion sich bildende Menge Rutheniummetalls indirekt durch Bestimmung des Ruthenium-Gehalts der reduzierten, filtrierten Lösung zu ermitteln. Aus der Differenz zwischen angewandtem und nach der Reduktion in Lösung befindlichem Ruthenium ergab sich die Menge des ausgefallenen Metalls. Da das Natrium-amalgam während der aufeinander folgenden Versuche infolge der Feuchtigkeitsspuren unvermeidlich seinen Gehalt etwas ändert, d. h. bei den letzten Versuchen etwas weniger Wasserstoff liefert, als am Anfang, so haben wir zur Beseitigung der sich hieraus ergebenden Unsicherheit, nach dem von Remy<sup>7)</sup> gemachten, sehr einleuchtenden Vorschlag bei der Berechnung des Mittelwertes aus den Leerversuchen den Endversuch doppelt, den Anfangsversuch einmal in Rechnung gesetzt.

5 ccm  $\text{RuCl}_3$ -Lösung + 1 ccm konz.  $\text{HCl}$  + 7 ccm Wasser:

Angew.: 0.0401 g Ru, 1 g Hg, entspr. 0.9798 ccm  $\text{H}_2$  red. Gef. 42.41 ccm  $\text{H}_2$  red., 49.41 g Hg, entspr. 48.41 ccm  $\text{H}_2$  red. — 0.0063 g Ru  $\text{H}_2$ -Verbr. für  $\text{Ru}^{\text{III}}$  in  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Ber. 3.72. Gef. 3.92. — Gef. 33.08 ccm  $\text{H}_2$  red., 39.42 g Hg, entspr. 38.62 ccm  $\text{H}_2$  red. 0.0047 g Ru  $\text{H}_2$ -Verbr. für  $\text{Ru}^{\text{III}}$  in  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Ber. 3.9. Gef. 3.99.

Angew.: 0.0428 g Ru, 1 g Hg, entspr. 0.8134 ccm  $\text{H}_2$  red. Gef. 26.97 ccm  $\text{H}_2$  red. 39.1 g Hg, entspr. 31.84 ccm  $\text{H}_2$  red. — 0.0024 g Ru  $\text{H}_2$ -Verbr. für  $\text{Ru}^{\text{III}}$  in  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Ber. 4.45. Gef. 4.08.

Angew.: 0.0423 g Ru, 1 g Hg, entspr. 0.7125 ccm  $\text{H}_2$  red. Gef. 39.31 ccm  $\text{H}_2$  red., 63.24 g Hg, entspr. 45.06 ccm  $\text{H}_2$  red., 0.0055 g Ru  $\text{H}_2$ -Verbr. für  $\text{Ru}^{\text{III}}$  in  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Ber. 4.05. Gef. 3.93.

5 ccm  $\text{RuCl}_3$ -Lösung + 3 ccm konz.  $\text{HCl}$ .

Angew.: 0.0433 g Ru, 1 g Hg, entspr. 0.6678 ccm  $\text{H}_2$  red. Gef. 29.54 ccm  $\text{H}_2$  red., 51.71 g Hg, entspr. 34.53 ccm  $\text{H}_2$  red., 0.0018 g Ru  $\text{H}_2$ -Verbr. für  $\text{Ru}^{\text{III}}$  in  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Ber. 4.57. Gef. 4.39.

<sup>7)</sup> Warum H. Remy und Th. Wagner diese ihre frühere Art der Berechnung verlassen haben und stillschweigend übergehen, ist uns nicht erklärlich.

Wasserstoff-Verbrauch pro Atom Ruthenium in Litern:  $Ru^{III}$  in  $Ru^{II}$ . Ber. 11.2. Gef. 11.8, 11.5, 10.3, 10.9, 10.8; Mittel 11.06 l  $H_2$ .

Die angegebenen Werte für Wasserstoff sind nur auf denjenigen Teil des angewandten Rutheniums bezogen, welcher sich noch nach beendeter Reduktion in Lösung befindet. Derjenige Wasserstoff-Verbrauch, welcher auf das metallisch abgeschiedene Ruthenium entfällt, ist mit 3 Äquivalenten für letzteres abgezogen.

Wir haben also gefunden, daß ein Grammatom Ruthenium ein Atom Wasserstoff (11.2 l) verbraucht hat, was einem Übergang des dreiwertigen Rutheniums in das zweiwertige entspricht. Wir haben dieses Resultat auf einem anderen Wege, der von Remy selbst angegeben worden ist, neuerdings bestätigt gefunden, so daß wir uns der Ansicht von Remy und Th. Wagner, daß in der blauen Lösung einwertiges Ruthenium enthalten sei, nicht anschließen können.

Die Differenzen gegenüber dem theoretischen Wert erklären sich durch die Schwierigkeiten der quantitativen Messung bei einer Reduktion mit Alkali-amalgam. Die hier möglichen Fehlerquellen erscheinen deshalb so bedenklich, weil es sich bei dieser Reduktionsmethode um die Bestimmung relativ kleiner Volumen-Differenzen handelt. Wir schließen uns deshalb der von O. Ruff und E. Vidic<sup>8)</sup> ausgesprochenen Meinung an, daß die Anwendung der von Remy vorgeschlagenen quantitativen Amalgam-Reduktion sehr beschränkt ist und nach unserer Meinung leicht zu Fehlschlüssen führen kann, insbesondere dann, wenn sie als einziges Argument benutzt wird.

Von besonderem Interesse erschienen uns weiterhin die Versuche Remys in stark salzsaure Lösung, wobei nach seinen Angaben das zweiwertige Ruthenium mit rein grüner Farbe erhalten werden soll. Es ist uns in keinem Fall gelungen, auch nur annähernd den von den beiden Autoren gefundenen Wasserstoff-Verbrauch von 11.2 l pro Atom Ruthenium zu erhalten, vielmehr haben wir nur Bruchteile eines Äquivalentes beobachtet. Die Werte schwanken natürlich beträchtlich, da eine rein grüne Färbung als Indicator für den Endpunkt der Reduktion zu sehr von der subjektiven Anschauung des Beobachters abhängt. Wir haben bei der Reduktion bis zum Auftreten der grünen Farbe Werte zwischen 3–6 l Wasserstoff pro Atom Ruthenium erhalten. Demnach können wir der grünen Lösung keine eigene Wertigkeitsstufe, wie sie Remy annimmt, zuschreiben. Hierfür noch viel überzeugender erscheint uns der folgende Versuch, bei dem wir einen Wasserstoff-Verbrauch von 8.8 l pro Atom Ruthenium gemessen haben, obwohl die Farbe der Lösung bereits rein blau war.

Die stark saure Lösung des Ruthenium(III)-chlorids wird tropfenweise mit Amalgam versetzt; allmählich tritt Aufhellung der Farbe ein, und bald darauf sieht man blaue Schlieren an den Einfallstellen des Amalgams sich bilden. Durch Schwenken der Lösung färbt sich die ganze Flüssigkeit grün. Sobald die rein grüne Farbe vorhanden ist, läßt man noch mehrere Minuten stehen, ohne noch weiteres Amalgam zuzusetzen. Die jetzt noch vorhandenen Mengen unzersetzten Amalgams reduzieren noch weiter, so daß sich die Lösung blau färbt.

6.01 cem  $RuCl_3$ -Lösung + 7 cem konz.  $HCl$ .

Angew.: 0.0426 g Ru, 1 g Hg, entspr. 0.8024 cem  $H_2$  red. Gef. 34.54 cem  $H_2$  red., 47.87 g Hg, entspr. 38.41 cem  $H_2$  red., 0.0006 g Ru  $H_2$ -Verbr. für  $Ru^{III}$  in  $Ru^{II}$ . Ber. 4.63. Gef. 3.67.  $H_2$ -Verbr. pro Atom Ruthenium  $Ru^{III}$  in  $Ru^{II}$ . Ber. 11.2. Gef. 8.88 l  $H_2$ .

<sup>8)</sup> O. Ruff und E. Vidic, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 49 (1924).

Obwohl in diesem Fall die Lösung bereits vollkommen blau war, ist nur ein Bruchteil eines Äquivalents zur Reduktion verbraucht worden. Remy und Wagner glauben, eine Abhängigkeit des Reduktionsvorganges von der Salzsäure-Konzentration festgestellt zu haben, was jedoch nur bedingt richtig sein kann. Die grüne Zwischenfarbe tritt nämlich nach unseren Beobachtungen stets dann auf, wenn die Reduktion sehr langsam durchgeführt wird. Wird in eine schwach saure Lösung (5 ccm Ru-Lösung + 1 ccm konz. HCl + 7 ccm H<sub>2</sub>O) das Amalgam sehr langsam, tropfenweise unter Schwenken zugegeben, so ist die grüne Farbe genau so deutlich zu erkennen wie in stark salzsaurer Lösung. Umgekehrt ist dagegen bei raschem Zusatz des Amalgams die grüne Farbe überhaupt nicht zu sehen. Der vermeintliche Vorteil einer stark sauren Lösung besteht nach unserem Erachten nur darin, daß der Reduktionsvorgang langsamer verläuft, da bei der hohen Acidität der Lösung der größte Teil des vom Natrium gelieferten Wasserstoffs gasförmig in Freiheit gesetzt und dadurch dem Reduktionsvorgang entzogen wird.

Die mitgeteilten Versuche liefern also niemals einen Wasserstoff-Verbrauch von zwei Äquivalenten, wie ihn Remy fand, sondern im Maximum ein Äquivalent. Unsere Versuche führen demnach zu dem Schluß, daß unter diesen Bedingungen nur die zweiwertige Stufe neben Metall auftritt, während das einwertige Ruthenium unter diesen Bedingungen nicht existenzfähig ist. Andererseits möchten wir an dieser Stelle ausdrücklich betonen, daß es uns vollkommen fern liegt, die Möglichkeit der Existenz von einwertigem Ruthenium von der Hand zu weisen. Die Bedingungen, unter denen diese niedrigste Wertigkeitsstufe auftritt, sind jedoch sehr eng begrenzt, wie W. Manchot<sup>9)</sup> am Beispiel des Eisens, Kobalts, Nickels und Mangans in ausführlichen Untersuchungen gezeigt hat.

Da wegen des geringen, von dem Reduktionsvorgang in Anspruch genommenen Wasserstoffs die grüne Farbe nicht durch eine eigene Wertigkeitsstufe, wie sie Remy annimmt, erklärt werden kann, so ist sie nur als Mischfarbe zwischen braun und blau zu deuten. Gibt man zu einer blauen Lösung, die auf irgendeine Weise dargestellt ist, eine Lösung von Ruthenium(III)-chlorid, so tritt sofort die grüne Farbe auf. Da Remy bereits früher das Ruthenium(II)-chlorid als farblos oder fast farblos beschrieben hat, so nimmt er ohne experimentelle Grundlage die Hypothese zu Hilfe, daß das nach seiner Ansicht farblose Ruthenium(II)-chlorid Chlorwasserstoff addiere unter Bildung eines labilen, grün gefärbten Komplexes. Die Hypothese, daß Addition von Chlorwasserstoff an eine farblose Verbindung zu einer Farbvertiefung bis grün führen solle, läßt sich weder durch analoge Beispiele, noch theoretisch stützen. Man muß vielmehr annehmen, daß durch Anlagerung des farblosen Chlor-Ions an eine nicht gefärbte Verbindung keine beträchtliche Verschiebung des Absorptionsspektrums im sichtbaren Teil zu erwarten ist, wenn man nicht eine sehr starke Deformation des angelagerten Chlor-Ions annehmen will.

Wir haben bereits in unserer ersten Mitteilung die Existenz einer Ruthenium-Chlorwasserstoffsäure erörtert und haben, um diese Frage neuerdings zu prüfen, eine größere Menge des Ruthenium(II)-chlorids dargestellt, dessen Analyse folgende Werte ergab:

0.1150 g Ru: 0.0833 g Cl. — RuCl<sub>2</sub>. Ber. Ru: Cl = 1:2. Gef. Ru: Cl = 1:2.07.

<sup>9)</sup> W. Manchot, B. **59**, 2445 [1926]; W. Manchot und H. Gall, B. **60**, 191 [1927]; W. Manchot und F. Kaeß, B. **60**, 2175 [1927].

Dieses durch Analyse sichergestellte Produkt erhitzen wir langsam in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei 15 mm Druck unter Vorschaltung eines U-Rohres, das mit einer Lösung von Silbernitrat beschickt war, im Verlauf mehrerer Stunden bis 200°. Nachdem das Vakuum durch Kohlensäure aufgefüllt war, wurde auch nach längerem Durchleiten von Kohlendioxyd keine Abscheidung von Halogensilber beobachtet. Damit ist, abgesehen von der Messung des Wasserstoff-Verbrauchs, die unter allen Bedingungen den Wert von einem Äquivalent Wasserstoff lieferte, ein weiterer Beweis erbracht, daß eine Formel  $\text{HRuCl}_2$  nicht in Frage kommen kann.

Es lag nun der Gedanke nahe, den umgekehrten Vorgang, die Oxydation des zweiwertigen Rutheniums quantitativ zu verfolgen, da hiervon ebenfalls ein weiterer Beweis für die Wertigkeit des Rutheniums zu erwarten war. Bereits in unserer ersten Mitteilung haben wir auf die Schwierigkeiten der Titration hingewiesen. Neuerdings haben wir zahlreiche potentiometrische Titrations<sup>10)</sup> mit Permanganat und Bichromat in saurer Lösung versucht, ohne daß es gelungen wäre, reproduzierbare Verhältnisse zu erzielen. Bedeutend klarere Verhältnisse ergeben sich nach unseren Versuchen bei der von O. Ruff und E. Vidic<sup>11)</sup> vorgeschlagenen Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung. Unter diesen Bedingungen tritt nach ihren Angaben das Ruthenium(VI)-oxyd als Endstufe auf.

80 ccm einer Lösung von Ruthenium(III)-chlorid in 10-proz. Salzsäure, enthaltend 0.5288 g Ru, werden katalytisch reduziert. Aus der Analyse eines aliquoten Teiles der reduzierten Lösung errechnet sich ein Gehalt von 0.5280 g Ru, so daß praktisch kein Metall ausgefallen war. In Wasserstoff-Atmosphäre werden je 10 ccm entnommen und in 30 ccm vorgelegtes Permanganat, das mit 40 ccm 8-proz. Natronlauge versetzt und auf 80° erwärmt ist, unter kräftigem Schwenken des Permanganats übergeführt. Die Titration wird dann nach Ruff und Vidic zu Ende geführt.

Angew.: 0.0661 g Ru.  $\text{KMnO}_4$ -Verbr. für  $\text{Ru}^{\text{II}}$  in  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  alkalisch: Ber. 43.3 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ . Gef. 43.5, 42.9 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ .

Wie schon Ruff betont hat, ist das Verfahren nicht sehr exakt, wohl aber für Wertigkeits-Bestimmungen sehr gut brauchbar. Der hier auftretende Fehler rührt von dem Übergang des Permanganats in Manganat her, wobei ein Äquivalent Sauerstoff gasförmig in Freiheit gesetzt wird. Bis zu welchem Umfang die Manganat-Bildung eintritt, hängt von zwei Bedingungen ab: der Alkali-Konzentration und der Zeitdauer. Diese Fehlerquelle läßt sich nach Ruff größtenteils durch einen Leerversuch eliminieren, was bei den oben angegebenen Werten bereits geschehen ist, indem der Permanganat-Verbrauch, der sich bei dem Leerversuch ergab, von der tatsächlich gemessenen Menge abgezogen wurde.

Es lag nun der Gedanke nahe, von vornherein nicht von dem gegen Alkali unbeständigen Permanganat auszugehen, sondern von Manganat, das gerade bei hoher Alkali-Konzentration am beständigsten ist. Wir erhielten in der Tat sehr exakte Werte, ohne daß eine Korrektur durch einen Leerversuch notwendig gewesen wäre.

Die Manganat-Lösung stellt man durch Eintragen von 4 g  $\text{KMnO}_4$  in eine konz. Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd und Eindampfen bis zur Trockne dar. Den grünen Rückstand nimmt man mit 20-proz. Kalilauge auf und filtriert die Lösung eventuell

<sup>10)</sup> Auf die Arbeit von E. Zintl und Ph. Zaimis, B. 60, 842 [1927], werden wir später eingehen.

<sup>11)</sup> O. Ruff und E. Vidic, Ztschr. anorgan. Chem. 136, 58 [1924].

mehrmals durch einen Jenaer Vorstoß mit einer Siebplatte aus gesintertem Glas. Die klare Lösung, die keinen Niederschlag enthalten darf, füllt man nun mit 20-proz. Kalilauge zum Liter auf und bestimmt den Faktor der Lösung in stark schwefelsaurer Flüssigkeit mit 0.1-n. Oxalsäure wie üblich. Mit einer so dargestellten Manganat-Lösung haben wir die folgenden Titrationen durchgeführt. Es werden z. B. 50 ccm der Manganat-Lösung ( $f = 0.06289$ ) bis fast zum Sieden erhitzt und dann 10 ccm der reduzierten blauen Lösung unter Luft-Abschluß in das vorgelegte Manganat gegeben. Hierauf erhitzt man einige Minuten auf freier Flamme und gibt so lange Manganat zu, bis durch Tüpfeln in Schwefelsäure die Permanganat-Farbe zu erkennen ist. Es ist zu empfehlen, den Niederschlag von Braunstein etwas absitzen zu lassen, da dann die Rotfärbung leichter zu erkennen ist.

Angew.: 0.0661 g Ru.  $\text{KMnO}_4$ -Verbr. für  $\text{Ru}^{\text{II}}$  in  $\text{Ru}^{\text{VI}}$  alkalisch: Ber. 43.3, gef. 42.8 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ . — Angew.: 0.03305 g Ru.  $\text{KMnO}_4$ -Verbr. für  $\text{Ru}^{\text{II}}$  in  $\text{Ru}^{\text{VI}}$  kalisch: Ber. 21.6 ccm, gef. 21.6 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ .

#### Zusammenfassung:

Unsere Behauptung, daß das Ruthenium in der blauen Lösung zweiwertig ist, stützt sich auf folgende Tatsachen: 1. Die Analyse des isolierten Reduktionsproduktes ergibt einen Wert von  $\text{Ru} : \text{Cl} = 1 : 2$ ; 2. Ruthenium(III)-chlorid verbraucht sowohl bei der katalytischen Reduktion, als auch bei der Reduktion mit Amalgam 1 Äquivalent Wasserstoff unter Übergang in die blaue Lösung; 3. Bei der alkalischen Permanganat-Oxydation nach O. Ruff und E. Vidic zum Ruthenat werden 4 Äquivalente Sauerstoff verbraucht, entsprechend dem Übergang der zweiwertigen in die sechswertige Stufe. Das gleiche Ergebnis ist bei der Oxydation mit Manganat erhalten worden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren ergebensten Dank aus.

#### 438. D. Holde und W. Bleyberg:

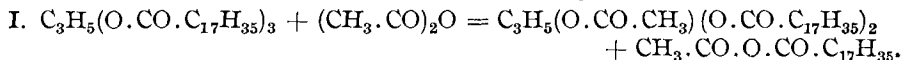
##### Zur Interpretation der Acetylzahl und zur Frage der Umesterung von Glyceriden mit Essigsäure-anhydrid (II. Mitteil.).

[Aus d. Laborat. für Öle u. Fette d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1927.)

Nach unseren vorläufig kurz mitgeteilten Versuchen<sup>1)</sup> wurde die Annahme von Willstätter und Madinaveitia<sup>2)</sup>, daß gesättigte Triglyceride, wie Tristearin, sich beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid zu gemischt-säurigen Glyceriden und Anhydriden umestern, deshalb von uns für unzutreffend angesprochen, weil das den Versuchen der genannten Verfasser zugrunde gelegte Tristearin (Merck) nach unseren Prüfungen von Tristearin (Merck) vermutlich stark mit Mono- bzw. Diglyceriden, sowie mit Glyceriden von Palmitinsäure verunreinigt war. Tatsächlich ergab nämlich auch bei unseren Versuchen Tristearin (Merck) erhebliche Acetylzahlen (30–36), die aber nicht auf Umesterung, sondern auf Gegenwart von Di- bzw. Monoglyceriden zurückzuführen waren.

Eine Umesterung mit Acetanhydrid im Sinne von Willstätter und Madinaveitia müßte etwa wie folgt vor sich gehen:



<sup>1)</sup> D. Holde, B. 59, 1730 [1926].

<sup>2)</sup> B. 45, 2827 [1912].