

geartete Klasse von Phosphoren vor, in denen die Ähnlichkeit des Krystallbaues von großer Bedeutung ist. Vielleicht unterscheiden sich die beiden Klassen der Phosphore derart, daß in den Sulfid-Phosphoren die nur in geringster Menge wirkenden Metalle in die Smekalschen Lockerstellen einwandern, in den vorliegenden Nitrid-Phosphoren dagegen die in großer Konzentration noch wirksamen Elemente Graphit und Silicium — der Ähnlichkeit der Gitter-Konstanten entsprechend — Bor resp. Aluminium ersetzen können.

235. H. Gall und G. Lehmann: Bemerkungen zu der Arbeit von H. Remy und A. Lührs: Über die Chloride des Ruthens.

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

(Eingegangen am 19. Juni 1928.)

Vor kurzer Zeit haben H. Remy und A. Lührs¹⁾ eine Arbeit über die Chloride des Rutheniums veröffentlicht, in der sie zu dem folgenden Ergebnis kommen: „Die bei vollständiger Reduktion gebildete blaue Lösung enthält das Ruthen im zweiwertigen Zustand“. Remy stimmt damit jetzt vollkommen dem zu, was Gall und Lehmann²⁾ von Anfang an bereits viel früher behauptet haben. Es ist dankenswert, daß Remy sich der Mühe unterzogen hat, nochmals mit einem brauchbaren Ausgangsmaterial seine früheren Versuche zu wiederholen. Wir müssen uns aber dagegen verwahren, daß Remy und Lührs in keiner Form darauf hingewiesen haben, daß ihre Arbeit nur eine Bestätigung der Arbeiten von Gall und Lehmann darstellt.

Da Hr. Remy³⁾ auf die letzte Arbeit von Gall und Lehmann unmittelbar erwidert hat, möchten wir ebenfalls zum letztenmal auf die Ausführungen von Remy eingehen. In seiner Erwiderung betont H. Remy, daß „der Unterschied zwischen den erhaltenen Versuchs-Ergebnissen in der verschiedenen Natur der der Untersuchung unterzogenen Ruthenium-Verbindungen begründet sei“. Die zu beantwortende Frage hat jedoch stets gelautet: Welche Wertigkeit des Rutheniums liegt der „blauen Lösung“ zugrunde? Die Frage nach der Wertigkeit des Ausgangsmaterials war damit nur indirekt verknüpft, da bei der Bestimmung der Wertigkeit einer Substanz durch quantitative Messung eines Reagens-Verbrauchs selbstverständlich ein einwandfreies Ausgangsmaterial Voraussetzung ist. Nachdem wir bereits 1926 darauf hingewiesen hatten, daß wir Bedenken gegen Remy's Darstellungsmethode von Ruthenium(III)-chlorid haben, so hätte es einen Rückschritt bedeutet, wieder mit Material zu arbeiten, von dem schon seit langem bekannt ist, daß es in keiner Weise den Anforderungen einer definierten Wertigkeitsstufe entspricht. Da Remy in seinen früheren Arbeiten der blauen Lösung die Einwertigkeit zugeschrieben hat, glaubt nun Remy diesen Irrtum „auf der Grundlage von Untersuchungen früherer Forscher

1) H. Remy und A. Lührs, B. **61**, 917 [1928].

2) H. Gall und G. Lehmann, B. **59**, 2856 [1926], **60**, 2491 [1927].

3) H. Remy und Th. Wagner, B. **61**, 151 [1928].

und in Übereinstimmung mit der damals herrschenden Anschauung“ be-
gangen zu haben. Wir werden an anderer Stelle noch näher auf diesen Punkt
eingehen und greifen als Beispiel nur eine Arbeit von O. Ruff und E. Vidic⁴⁾
heraus, die H. Remy und Th. Wagner für ihre Ansicht, daß bei der Re-
aktion von Ruthenium(VIII)-oxyd mit Salzsäure Ruthenium(III)-chlorid
sich bilden würde, angeführt haben. In den sämtlichen experimentellen
Daten von Ruff findet sich keine einzige Angabe, daß sie die Bildung von
Ruthenium(III)-chlorid beobachtet hätten. Sie konnten vielmehr sehr scharf
unter den gegebenen Bedingungen die Stufe des Ruthenium(IV)-chlorids
fassen. Die Reduktion des vierwertigen Rutheniums zu dreiwertigem geht
nach Ruff „ungemein langsam“ vor sich. Welche Zeit und welche Ver-
suchs-Bedingungen für den Übergang von Ru(IV) in Ru(III) notwendig sind,
haben die beiden Autoren nicht bestimmt. Es ist deshalb unverständlich,
wie H. Remy diese Arbeit als Stütze für die Dreiwertigkeit heranziehen
konnte.

H. Remy hat uns in seiner Erwiderung nahegelegt, seine Angaben
nochmals nachzuprüfen, indem er schreibt: „Gall und Lehmann können
leicht nachprüfen, daß die in der von uns angegebenen Weise hergestellte
Verbindung sich immer genau so verhält, wie wir es beschrieben haben“.
Wir haben deshalb die Versuche von H. Remy und Th. Wagner unter
Benutzung des gleichen Ausgangsmaterials auf die vorletzte Publikation
hin neuerdings nochmals wiederholt. Das Rutheniumtetroxyd wurde
aus Ruthenat im Chlorstrom abdestilliert und mit Salzsäure abgedampft.
Das Abdampfen mit konz. Salzsäure wurde mehrmals wiederholt. Auch
dieses Ausgangsmaterial liefert nicht den Verbrauch von 2 Äquivalenten
Wasserstoff, wie Remy und Wagner annehmen, sondern einen Wert, der
einem Gemenge von Ruthenium(III)-chlorid und -(IV)-chlorid entspricht.

5 ccm RuCl_3 -Lösung + 1 ccm konz. HCl + 7 ccm Wasser: Angw.: 0.0478 g Ru,
1 g Hg entspr.: 0.8276 ccm H_2 red. Gef.: 31.03 ccm H_2 red., 47.4 g Hg entspr.: 39.23
ccm H_2 red. — 0.0027 g Ru H_2 -Verbr. für Ru^{++++} in Ru^{+++} : Ber. 9.93, gef. 7.31 ccm H_2 red.

Wasserstoff-Verbrauch pro Atom Ruthenium Ru^{++++} in Ru^{+++} : Ber. 22.4, gef.
16.5 l H_2 .

Aus einer Reihe solcher Versuche muß man schließen, daß die Angaben
von H. Remy und Th. Wagner nicht reproduzierbar sind. Dies geht
auch daraus hervor, daß die große Genauigkeit der Amalgam-Titration mit
einem durchschnittlichen Fehler von ca. 1%, wie sie von H. Remy und
Th. Wagner erzielt worden ist, von H. Remy und A. Lührs später nicht
mehr erreicht werden konnte, deren Werte einen Fehler von ca. 8% auf-
weisen.

Die von H. Remy früher dem zweiwertigen Ruthenium zugeschriebene
grüne Farbe soll nach seinen neuen Versuchen dem dreiwertigen Ruthenium
angehören, das sonst stets mit brauner Farbe beschrieben wird. Damit
hätte Remy den einzig dastehenden Fall geschaffen, daß ein und dasselbe
Kation wie Anion im gleichen Lösungsmittel bei gleicher Konzentration ein
verschiedenes Absorptionsspektrum im sichtbaren Teil besitzen sollten.
Man müßte dann zwei Isomere annehmen, wozu kein Anlaß ist. Wir halten
unsere schon früher gegebene Erklärung einer Mischfarbe von braun und blau
als die naheliegendste vollkommen aufrecht. Zur Diskussion der grünen
Farbe kann man vielleicht einen Komplex von der Zusammensetzung
 $\text{Ru(III)[Eu(II)Cl}_5$ heranziehen. Um seine Annahme einer grünen Form

⁴⁾ O. Ruff und E. Vidic, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 49 [1924].

des dreiwertigen Rutheniums weiter zu stützen, nimmt Remy nun seinerseits an, daß ein nach der Methode von Krauss und Kükenthal⁵⁾ dargestelltes Ruthenium(III)-chlorid kein einheitliches Produkt darstelle, wodurch H. Remy einen ihm selbst unterlaufenen Fehler auch den Arbeiten von Gall und Lehmann zugrunde legen will. Um jedes Mißverständnis zu vermeiden und die nach Remy „knappen Angaben“ zu ergänzen, teilen wir die Arbeitsmethode mit, nach der wir unsere Präparate dargestellt haben.

Zunächst wurde nach den Angaben von F. Krauss verfahren, das schließlich erhaltene alkali-freie Rutheniumhydroxyd haben wir zwei Tage auf dem Wasserbade mit konz. Salzsäure abgeraucht um jegliches Hydrolysen-Produkt zu vermeiden. Die Wertigkeitsstufe eines so dargestellten Ruthenium(III)-chlorids haben wir schließlich noch nach der Methode von Gall und Lehmann⁶⁾ durch den Manganat-Verbrauch sicher gestellt.

Angew.: 4.94 ccm RuCl₃-Lsg., entspr. 0.0423 g Ru. Verbr.: 21.2 ccm K₂MnO₄, 0.1-n.
Ber.: Für Ru^{III} in Ru^{VI} 20.8 ccm K₂MnO₄ 0.1-n.

Angew.: 5.16 ccm RuCl₃-Lsg., entspr. 0.0442 g Ru. Verbr.: 21.5 ccm K₂MnO₄, 0.1-n. Ber.: Für Ru^{III} in Ru^{VI} 21.7 ccm K₂MnO₄ 0.1-n.

Daraus ergibt sich, daß bei erschöpfender Chlorwasserstoff-Behandlung ein reines Ruthenium(III)-chlorid, frei von höheren Chloriden, erhalten wird. Die Vermutung Remys, wir hätten ein unreines Ausgangsmaterial in Händen gehabt, ist deshalb vollkommen unberechtigt. Ebenso ist dadurch die „zwanglose Erklärung“, die Remy für unseren Mehrverbrauch an Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung gibt, vollkommen hinfällig. Wie es jedem Bearbeiter der katalytischen Hydrierung nach der Methode von Willstätter als selbstverständlich erscheinen muß, beruht der Mehrverbrauch auf Absorption des Wasserstoffs durch Platinmohr. Auf die übrigen Punkte der Arbeiten von Remy näher einzugehen, erübrigt sich. Die Annahme, daß der „blauen Lösung“ ein zweiwertiges Ruthenium-Ion zugrunde liegt, stützt sich auf die Ansicht folgender Autoren: F. Gall, Jas. L. Howe⁷⁾ und R. Crowell, denen sich nun auch neuerdings H. Remy angeschlossen hat.

Damit steht schließlich die Mitteilung von E. Zintl und Ph. Zaimis⁸⁾ als einzige im Gegensatz zu diesen sämtlichen Autoren. Zintl und Zaimis legen in Anlehnung an die frühere, von Remy nun aufgegebenen Ansicht der blauen Lösung die Einwertigkeit zugrunde. Nachdem R. Crowell und H. Yost⁹⁾ nach dem von Zintl benutzten Verfahren zu dem Ergebnis gekommen waren, daß die blaue Lösung, ebenso wie es Gall und Lehmann annehmen, einem zweiwertigen Ruthenium-Ion zuzuschreiben sei, ist es überflüssig, nochmals experimentelles Material heranzuziehen, weshalb wir uns auf eine kurze Diskussion der möglichen Fehlerquellen beschränken.

Auffallend ist zunächst die langsame Potential-Einstellung, obwohl ein so starkes Reduktionsmittel wie Chrom(II)-sulfat, dessen Normalpotential nach G. Grube und L. Schlecht¹⁰⁾ für Cr^{II}/Cr^{III} -0.4 Volt beträgt, angewandt wird. Die Art der Potential-Ausbildung deutet nach unserem

⁵⁾ F. Krauss und H. Kükenthal, Ztschr. anorgan. Chem. **141**, 42 [1924].

⁶⁾ H. Gall und G. Lehmann, B. **60**, 2496 [1927]; vergl. B. **61**, 670 [1928].

⁷⁾ Jas. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2381 [1927].

⁸⁾ E. Zintl und Ph. Zaimis, B. **60**, 842 [1927].

⁹⁾ R. Crowell und H. Yost, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 374 [1928].

¹⁰⁾ G. Grube und L. Schlecht, Ztschr. Elektrochem. **32**, 178 [1926].

Erachten auf die langsame Ausbildung eines Gleichgewichts hin, die durch Komplexbildung oder andere sekundäre Reaktionen bedingt sein kann. Nach allen vorliegenden Arbeiten kann der Potential-Abfall, den Zintl beobachtet hat, nicht dem Vorgang $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(II)}$ angehören, sondern dem Prozeß $\text{Ru(IV)} \rightarrow \text{Ru(III)}$. Bei ungenügender Chlorwasserstoff-Behandlung ist ein geringer Gehalt an Ruthenium(IV)-chlorid möglich. Dies würde aber in sich schließen, daß die Lage des Potential-Abfalls nicht einem Äquivalenzpunkt entspricht. Die richtige Lage des Wendepunktes der Kurve muß bei einem geringeren Chromosalz-Zusatz liegen. Diese Annahme wird sehr wahrscheinlich durch eine Untersuchung von E. Zintl und G. Rienäcker¹¹⁾, die bei der Reduktion von Kupfer(II)-salz durch Chrom(II)-sulfat in Gegenwart von Zinnsalzen ähnliche Erscheinungen beobachtet haben. Auch hier erfolgt die Potential-Einstellung sehr langsam, mit dem Effekt, daß ein zu hoher Verbrauch von Chrom(II)-sulfat vorgetäuscht wird. Man erhält „gewöhnlich zu hohe Resultate für Kupfer“. Bei unkomplizierten Verhältnissen, wie sie bei Kupfer vorliegen, konnte Zintl den Fehler erkennen. Der gleiche Fehler liegt auch wahrscheinlich den Messungen über die Reduktion von Ruthenium(III)-salzen zugrunde, zumal bei der geringen Menge von 17 mg Ru, die zur Anwendung kamen, ein kleiner Fehler sich sehr stark auswirken kann. Nur gestützt auf einige Potential-Messungen ohne Kontrolle durch andere Methoden, ist die Behauptung von E. Zintl und Ph. Zaimis, daß „die Annahme eines zweiwertigen Rutheniums von Gall und Lehmann sicherlich unzutreffend sei“, ungerechtfertigt. Sicherlich unzutreffend ist auch die Bemerkung von E. Zintl, daß sein Ruthenium(II)-halogenid nur sehr langsam mit Permanganat reagiert, da bereits Ruthenium(IV)-chlorid von Übermangansäure leicht zu Ruthenium(VIII)-oxyd oxydiert wird¹²⁾.

236. H. Staudinger und H. Freudenberger: Über Thio-benzophenon.

[Aus d. Chem. Instituten d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich u. d. Universität
Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. Juni 1928.)

Über die Darstellung von Thio-benzophenon liegen zahlreiche ältere und neuere Arbeiten vor. L. Gattermann und H. Schulze¹⁾ glaubten zwar, durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Benzophenonchlorid reines Thio-benzophenon erhalten zu haben und beschrieben es als ein tiefblaues Öl, das in der Kälte zu langen Nadeln erstarrt. Bei häufiger Wiederholung dieser Versuche von verschiedenen Mitarbeitern konnten aber nur Produkte erhalten werden, die 20% bis höchstens 50% der berechneten Schwefelmenge enthielten. Es liegt in dem blauen Öl ein Gemisch von Thio-benzophenon und Benzophenon vor, das durch Destillation kaum zu trennen ist. Durch Abkühlen solcher Öle kann man Benzophenon in schwach

¹¹⁾ E. Zintl und G. Rienäcker, Ztschr. anorgan. Chem. **161**, 374 [1927].

¹²⁾ vergl. O. Ruff und E. Vidic, a. a. O.

¹⁾ B. **29**, 2944 [1896].