

328. H. Remy: Über die Chloride des Ruthens (Erwiderung auf die Bemerkungen von H. Gall und G. Lehmann¹⁾).

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

(Eingegangen am 20. August 1928.)

Die Beziehungen der Arbeiten von Remy, Wagner und Lührs²⁾ zu den Arbeiten von Gall und Lehmann³⁾ ergeben sich aus folgender Gegenüberstellung:

Remy ging von einem hinsichtlich der Wertigkeitsstufe des Ruthens einheitlichen Präparat aus und setzte voraus, daß das Ruthen darin dreiwertig sei. Er zog den Schluß, daß die durch Reduktion entstandene blaue Verbindung sich vom einwertigen Ruthen ableite. Die Voraussetzung Remy's war irrtümlich; denn, wie auf Grund von Versuchen Howes⁴⁾ wahrscheinlich und dann durch Versuche von Remy und Lührs⁵⁾ sichergestellt wurde, war das Ruthen in dem Ausgangspräparat von Remy und Wagner vierwertig. Unter dieser berichtigten Voraussetzung folgt aus den Versuchen von Remy und Wagner Zweiwertigkeit des Ruthens in der blauen Verbindung.

Gall ging von einem nicht einheitlichen Präparat aus, hielt es aber für einheitlich, und zwar für sich ableitend vom dreiwertigen Ruthen. Er zog den Schluß, daß die durch Reduktion entstandene blaue Verbindung sich vom zweiwertigen Ruthen ableite. Er fand zwar, daß mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff für die Reduktion verbraucht wurde, schob aber den gesamten Mehrverbrauch (der bis zu 19% betrug) auf Absorption durch den Katalysator (Platinmohr). Daß eine solche in diesem Umfange eintrat, hätte bewiesen werden müssen. Da es nicht geschehen ist, war der Schluß Galls auf die Wertigkeit des Reduktionsproduktes nicht bündig.

Die Annahme Galls, daß sein Ausgangspräparat hinsichtlich der Wertigkeitsstufe einheitlich war, ist von Remy auf Grund eigener Versuche und solcher anderer Forscher in Zweifel gezogen worden⁶⁾.

Gall hat inzwischen⁷⁾ durch Titration nach seiner Manganat-Methode geglaubt, den Beweis erbracht zu haben, daß sein Ausgangspräparat ausschließlich Ru(III) enthalten hat. In Wirklichkeit folgt aus seinen Manganat-Titrationen, daß sein Präparat fast zur Hälfte (45%) Ru(IV) enthielt. Dies ist Gall darum entgangen, weil ihm bei der Berechnung des Oxydationswertes seines Manganats in alkalischer Lösung ein Versehen unterlaufen ist. Er hat denselben nicht mit $\frac{1}{2}$, sondern mit $\frac{3}{5}$ von dem in saurer Lösung eingesetzt, gleich wie wenn er mit Permanganat gearbeitet hätte. (Ich habe mich nicht für berechtigt gehalten, diese Behauptung aufzustellen, ohne bei Gall diesbezüglich brieflich anzufragen. In der Antwort, die ich von Gall bekam, ist die fehlerhafte stöchiometrische Berechnung eindeutig enthalten).

Bei seinem Versuch, die Ergebnisse von Remy und Wagner mit nach deren Vorschrift hergestelltem Material nachzuprüfen, hat Gall den Fehler

¹⁾ B. **61**, 1573 [1928].

²⁾ H. Remy, Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920]; H. Remy und Th. Wagner, B. **60**, 493 [1927], Ztschr. anorgan. Chem. **168**, 1 [1927], B. **61**, 151 [1928]; H. Remy und A. Lührs, B. **61**, 917 [1928].

³⁾ H. Gall und G. Lehmann, B. **59**, 2856 [1926], **60**, 2491 [1927].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2381 [1927].

⁵⁾ B. **61**, 917 [1928].

⁶⁾ vergl. B. **61**, 152 und 922 [1928], wo sich die weiteren Zitate finden.

⁷⁾ B. **61**, 1573 [1928].

gemacht, nicht den maximalen Wasserstoff-Verbrauch festzustellen. Man gelangt nur zu richtigen Werten bei Verwendung eines genügend großen Überschusses an Amalgam, wie der Vergleich der Tabellen 3 und 2 in der Arbeit von Remy und Wagner⁸⁾ lehrt.

Der Unterschied in der Genauigkeit der Titrations-Ergebnisse von Remy und Wagner, sowie von Remy und Lührs ist bedingt durch die verschieden schwere Reduzierbarkeit der untersuchten Verbindungen. Die für die Reduktion verbrauchte Wasserstoff-Menge ergibt sich als Differenz aus der Menge des von dem Amalgam seinem Natrium-Gehalt gemäß insgesamt entwickelbaren und des tatsächlich von der Lösung abgegebenen Wasserstoffs. Es macht natürlich für die erzielbare Versuchsgenauigkeit einen erheblichen Unterschied, ob das gesamte Wasserstoffvolumen, wie bei Remy und Lührs, bis 20-mal so groß ist als die Differenz, oder, wie bei Remy und Wagner, höchstens bis 6-mal so groß.

Das nach der Angabe von Remy und Wagner⁹⁾ aus dem Reaktionsprodukt von RuO_4 mit HCl durch Abdampfen bis zur Sirup-Konsistenz erhältliche Ruthenhydroxytrichlorid enthält das Ruthen (innerhalb der Versuchsfehler-Grenze der Amalgam-Titrationsen) in der vierwertigen Form. Dampft man dagegen bis zur Trockne ab, so kann Zersetzung bzw. partielle Reduktion erfolgen. Darauf ist zu achten, wenn man das Ruthenhydroxytrichlorid in Lösung rein erhalten will.

[—————]

329. E. Zintl und Ph. Zaimis: Über die Chloride des Ruthens (Bemerkungen zur Arbeit von Gall und Lehmann¹⁾).

(Eingegangen am 20. August 1928.)

Gall und Lehmann haben unsere Versuche zur potentiometrischen Titration von Rutheniumsalz-Lösungen²⁾ einer Kritik unterzogen, die unzutreffenden Ansichten über die elektrochemischen Grundlagen des Verfahrens entspringt. Nachdem Gall und Lehmann die langsame Potential-Einstellung im Hinblick auf das hohe Reduktionspotential der Chrom(II)-Salze als auffällig hervorheben, erscheint es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen nicht parallel laufen. Auch wenn etwa Chrom(II)-sulfat an der Einfallstelle rasch Ru(IV) zu Ru(II) reduziert und letzteres nur langsam mit weiterem Ru(IV) sich zu Ru(III) umsetzt, so hat die hierdurch bedingte langsame Potential-Einstellung keinen Einfluß auf das Resultat, falls die Gleichgewichts-Potentiale gemessen werden. Wir haben bei unseren Versuchen stets Potential-Konstanz abgewartet. Wenn Gall und Lehmann die Verhältnisse bei der Kupfer-Zinn-Titration³⁾ zum Vergleich heranziehen, so entbehrt dies jeglicher Berechtigung. Zunächst handelt es sich hier um eine analytische Bestimmung, die rasch ausführbar sein muß, und bei der nicht nach jedem Zusatz von

⁸⁾ B. 60, 493 [1927].

⁹⁾ B. 60, 496 [1927].

¹⁾ H. Gall und G. Lehmann, B. 61, 1573 [1928].

²⁾ E. Zintl und Ph. Zaimis, B. 60, 842 [1927].

³⁾ E. Zintl und G. Rienäcker, Ztschr. anorgan. Chem. 161, 374 [1927].