

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 Wagner<sup>8)</sup> 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 Wagner<sup>9)</sup> aus dem Reaktionsprodukt von  $\text{RuO}_4$  mit  $\text{HCl}$  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 Lehmann<sup>1)</sup>).

(Eingegangen am 20. August 1928.)

Gall und Lehmann haben unsere Versuche zur potentiometrischen Titration von Rutheniumsalz-Lösungen<sup>2)</sup> 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  $\text{Ru(IV)}$  zu  $\text{Ru(II)}$  reduziert und letzteres nur langsam mit weiterem  $\text{Ru(IV)}$  sich zu  $\text{Ru(III)}$  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-Titration<sup>3)</sup> 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

<sup>8)</sup> B. 60, 493 [1927].

<sup>9)</sup> B. 60, 496 [1927].

<sup>1)</sup> H. Gall und G. Lehmann, B. 61, 1573 [1928].

<sup>2)</sup> E. Zintl und Ph. Zaimis, B. 60, 842 [1927].

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

Maßlösung lange Zeit gewartet werden kann; mißt man auch hier Gleichgewichts-Potentiale, so erhält man richtige Resultate, jedoch ist dann das Verfahren zeitraubend. Hierauf bezog sich die Bemerkung, daß „gewöhnlich zu hohe Resultate für Kupfer“ erhalten werden. Der Vergleich unserer Resultate bei Ruthenium- und bei Kupfer-Zinn-Lösungen ist also schon deshalb unzutreffend, weil im ersteren Falle immer Gleichgewichts-Potentiale gemessen wurden. Weiter darf auch dann nicht aus der langsamen Potential-Einstellung auf ein zu hohes Resultat geschlossen werden, wenn keine Potential-Konstanz abgewartet wurde; die Werte können unter diesen Umständen zu hoch oder zu niedrig sein, je nach der Geschwindigkeit, mit der sich die Potentiale der elektrochemischen Teilreaktionen einstellen. Von einem „Fehler“ unserer Messungen an Ruthenium-Lösungen, der nur bei den „unkomplizierten Verhältnissen, wie sie bei Kupfer vorliegen“, erkannt wurde, kann nicht die Rede sein. Die Ursache für unser abweichendes Ergebnis über die Wertigkeit des Rutheniums in den blauen Lösungen wäre nicht in experimentellen Fehlern bei der Titration, sondern in der Beschaffenheit der Ausgangslösung zu suchen.

---

### 330. R. Weißgerber: Beiträge zur Kenntnis der Urteeröle.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,  
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 4. August 1928.)

Wenn man mit Hilfe der Methoden, welche in der Bearbeitung der Steinkohlen-Teeröle seit langer Zeit üblich sind und mit Erfolg angewandt werden, die Aufklärung der entsprechenden neutralen Fraktionen des Steinkohlen-Urteers in Angriff nimmt, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten, welche keineswegs nur in der komplizierteren Zusammensetzung der Urteeröle begründet sind, sondern in einer ungewöhnlich großen Veränderlichkeit dieser Kohlenwasserstoff-Gemische gesucht werden müssen. Schon die Destillation unter gewöhnlichem Druck führt zu Polymerisationen, und gegen chemische Agenzien besteht eine Reaktionsfähigkeit, welche nur in den seltensten Fällen ein klares und eindeutiges Bild des Reaktionsverlaufes gestattet. So ist es auch gekommen, daß man die Aufklärung dieser leicht veränderlichen Bestandteile, die chemisch den Charakter der ungesättigten Verbindungen tragen, bisher ziemlich vernachlässigt hat, und daß man sich in den meisten Fällen damit begnügte, sie auf dem Wege bekannter Reinigungsverfahren zu entfernen und lediglich die restierenden beständigen Kohlenwasserstoffe aufzuklären. In einigen früheren Arbeiten<sup>1)</sup> habe ich gemeinschaftlich mit meinen Mitarbeitern bereits versucht, wenigstens in großen Umrissen die Natur dieser ungesättigten Bestandteile, wie sie in dem neutralen Teil der Hauptfraktion des Urteers, dem sog. Treiböl (Siedegrenzen etwa 200–300°), enthalten sind, aufzuklären. Wir fanden damals, daß sie, wenigstens innerhalb der von uns hauptsächlich untersuchten Fraktionen von etwa 180–235°, zum größten Teil aus homologen Cumaronen und Indenen bestehen.

---

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 4, 81 [1923], 5, 208 [1924].