

weis erbringen kann, daß das Mittel ausreichend klinisch erprobt ist. Im übrigen müssen die Ankündigungen dauernd überwacht werden.

8. Die Arzneispezialitäten dürfen nur durch die Apotheken abgegeben werden. Die bestimmte stark wirkende Stoffe enthaltenden, äußerlich besonders zu kennzeichnenden Präparate dürfen dort nur auf ärztliches Rezept hin verabfolgt werden. Eine Ausdehnung des Arzneimittelhandels auf Drogerien, Parfümerien und Kolonialwarengeschäfte liegt nicht im Interesse des arzneibedürftigen Publikums.

9. Die Einrichtung einer Prüfungsbehörde ist zwar mit erheblichen Kosten verknüpft, muß aber im Interesse des Volkswohls gefordert werden. Wenn nötig, könnten die Hochschullaboratorien mit herangezogen werden.

Aber die Schwierigkeit gerade dieses Punktes soll nicht verkannt werden. Begegnet schon die Analyse eines Präparates auf seine chemischen und pflanzlichen Bestandteile manchmal unüberwindlichen Schwierigkeiten,

so bedarf es oft jahrelanger Studien, um die Wirksamkeit am Menschen zu erproben. Auf solche Prüfungen kann sich aber keine Behörde einlassen. Es wäre indessen schon ein großer Erfolg, wenn durch das Damokles-schwert der jederzeit drohenden Untersuchung erreicht würde, daß die falsch deklarierten und die offensichtlich schwindelhaften Präparate ausgemerzt würden. Die Untersuchungskosten eines beanstandeten Präparates hätte natürlich neben den durch das Gesetz verhängten Strafen der Hersteller zu tragen.

Weite Kreise unseres Volkes sehen mit Erwartung den kommenden Verhandlungen über die Gesetze zur Bekämpfung der Kurpfuscherei und des Spezialitäten-unwesens entgegen. Die gewissenhafte chemisch-pharmazeutische Industrie, die Ärzteschaft und die Apotheker sollten bei gegenseitigem Entgegenkommen Hand in Hand arbeiten, um im Interesse unserer schwer erschütterten Volksgesundheit Gesetze schaffen zu helfen, für die uns kommende gesundere Generationen Dank wissen werden.

[A. 53.]

Zur Chemie des Rutheniums.

Von Privatdozent Dr. F. KRAUSS, Braunschweig.

(Eingeg. 20. März 1928.)

Die Grundlagen der Chemie des Rutheniums, die seit langen Jahren sicher aufgebaut erschienen, sind in letzter Zeit dadurch erschüttert worden, daß infolge von Unstimmigkeiten und Widersprüchen in neuen Veröffentlichungen die bisherigen Ansichten über die Wertigkeit des Rutheniums in wichtigen Verbindungen angezweifelt worden sind.

Vor der Diskussion der neu aufgeworfenen Fragen erscheint es notwendig, die Arbeiten über drei verschiedene Gebiete aus der Chemie des Rutheniums gemeinsam zu besprechen: das Verhalten des Ruthenium(VIII)-Oxydes gegenüber Halogenwasserstoffsäuren (Salzsäure), die Halogeno(chloro)-Verbindungen des Rutheniums und die Reduktion der Verbindungen des dreiwertigen Rutheniums und deren Lösungen.

I.

Wohl war schon Claus²⁶), Joly²⁷), Howe²⁸) und Gutbier²⁹) bekannt, daß Salzsäure auf Ruthenium(VIII)-oxyd einwirkt, doch gebührt H. Remy²⁸) das Verdienst, die sich zum Teil widersprechenden Ansichten geklärt zu haben. Er gibt bei Gelegenheit einer analogen Arbeit über das Osmium(VIII)-oxyd an, daß das Ruthenium(VIII)-oxyd von konzentrierter Salzsäure gelöst wird und hierbei in die dritte Wertigkeitsstufe übergeht, ohne allerdings nähere Angaben zu machen.

In Vereinfachung der Versuchsanordnung von Remy, der das beim Behandeln von Ruthenium(VIII)-oxyd mit konzentrierter Salzsäure frei werdende Chlor mit Hilfe eines Gasstromes durch Kaliumjodid-lösungen saugte, dann das Jod mit Thiosulfat titrierte und daher eine größere Apparatur benötigte, schlügen F. Krauss und H. Küenthal³⁰) vor, die gelbe, nicht geschmolzene Form des (VIII)-Oxydes³⁰) in einem Gefäß zu lösen, mit konzentrierter Salzsäure in Reaktion zu bringen und, wie angegeben, zu titrieren.

Ruff und Vidic³¹), sowie Krauss und Küenthal³²) benutzen diese Reaktion zur Bestimmung der Wertigkeit des (VIII)-Oxydes. Die Erstgenannten finden, daß beim Behandeln dieser Verbindung mit Chlor-, Brom-

und Jodwasserstoffsäure im ganzen eine Reduktion um fünf Wertigkeitsstufen eintritt, sich also Ru^{III} bildet, beim Übergang über Ru^{IV} aber ein Haltepunkt eintritt. Weiterhin wird ein Verfahren zur Titration der Rutheniumverbindungen niederer Wertigkeitsstufe mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung angegeben, das bis zur sechswertigen Stufe führt.

Krauss und Küenthal zeigen durch die von ihnen angegebene obenerwähnte Titration, daß beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure beim Ruthenat drei, und beim (VIII)-Oxyd fünf Äquivalente Chlor in Freiheit gesetzt werden.

Ferner stellen sie aus dem Reaktionsprodukt Pentachlorosalze, Ruthenium(III)-hydroxyd und Ruthenium(III)-chlorid her, später³³) auch das (III)-Bromid, so daß anzunehmen ist, daß das Ruthenium in der dreiwertigen Stufe vorliegt, in der Verbindung RuO₃ also achtwertig ist.

In neuester Zeit berichtet Howe³⁴), daß es ihm nicht gelungen sei, durch die besprochene Titration reproduzierbare Werte zu erhalten, während Crowell und Jost³⁵) die Angaben von Ruff und Vidic³²), sowie Krauss und Küenthal³³) bestätigen.

II.

Die ersten Arbeiten über die Chloroverbindungen des Rutheniums stammen von Claus¹), W. Gibbs²), A. Joly³), Jas Lewis Howe⁴), Lind⁵), Antony und Lucchesi⁶), sowie Miatlanti und Tagiuri⁷).

Eingehend berichtet weiterhin Howe⁸) über seine Versuche. Er erhielt aus Ruthenium(VIII)-oxyd und Salzsäure nach Hinzugabe von Alkalichloriden Verbindungen vom Typus Me₂[RuCl₆H₂O], bei Verwendung von wenig Salzsäure und viel Alkalichlorid Salze des Typus Me₂[RuO₃Cl₄]¹, die beim Kochen in die Komplexe Me₂[RuCl₆]¹ übergehen. Später berichtet Howe⁹) über Verbindungen der Form Me₂[Ru(OH₂)Cl₄]¹, hergestellt durch Kochen der bisherigen Ausgangslösung mit Alko-

hol. Diese Verbindungen gehen, wie Howe an dieser Stelle angibt, beim Erhitzen in die Verbindungen $\text{Me}_2[\text{RuCl}_6]$ über.

Auf Grund seiner damaligen Versuche kommt Howe dann zu dem Schluß, daß von den Verbindungen $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ je zwei Paare Isomere existieren müssen.

Parallele Untersuchungen stellte Howe¹⁰⁾ über die Bromosalze an.

Zeitlich folgen nun die Arbeiten von Gutbier und Trenkner¹¹⁾, Gutbier und Zwickler¹²⁾, Gutbier und Leuchs¹³⁾, von denen die beiden letzten sich mit der Darstellung der Hexachlorosalze organischer Ammoniumverbindungen befassen, während die Darstellung der entsprechenden Pentachlorosalze nicht gelang. Diese wurden zuerst von Gutbier und Krauss¹⁴⁾ gewonnen, die außerdem zeigen, daß sich aus diesen durch Anlagerung von Chlor in salzsaurer Lösung sehr leicht Hexachlorosalze herstellen lassen.

Weiterhin sind zu erwähnen die Veröffentlichungen von Mylius und Mazzuchelli¹⁵⁾, Gutbier¹⁶⁾, ferner Gutbier, Falco und Vogt¹⁷⁾, die im Prinzip nichts Neues bringen, wohl aber die Schwierigkeiten zeigen, die auf diesem verhältnismäßig kleinen Gebiet auftreten. Die „direkte“ Darstellung eines Alkalihexachloro-ruthenates ohne Umweg über andere Salze, nämlich der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus der durch Behandeln des Ruthenium(VIII)-oxydes mit Salzsäure entstandenen Lösung, zeigt F. Krauss¹⁸⁾, wasserfreie Pentabromosalze organischer Ammoniumbasen, und Hexabromosalze aus diesen durch Anlagerung von Chlor in salzsaurer Lösung gewinnen A. Gutbier und F. Krauss¹⁹⁾. Über einige neue Klassen Halogenosalze des dreiwertigen Rutheniums berichtet A. Gutbier²⁰⁾, über Penta- und Hexachlorosalze S. Aoyama²¹⁾ und A. Gutbier mit W. Niemann²²⁾.

Ein wichtiger Beitrag für dieses Gebiet stammt von A. Charonnat²³⁾, der die angenommene, immerhin doch etwas rätselhafte Isomerie bei den Verbindungen $\text{X}_2[\text{RuCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ dadurch erklärt, daß im einen Falle ein gelbbraunes Aquosalz — $\text{X}_2[\text{RuCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ —, im anderen eine rotbraune Hydroxoverbindung — $\text{X}_2[\text{RuCl}_6 \cdot \text{OH}]$ — also einmal drei- und einmal vierwertiges Ruthenium, und gar keine Isomerie vorliegt.

Weiterhin sei dann noch die Arbeit von Briggs²⁴⁾ angeführt, der über die Darstellung von Kalium-chlororuthenaten mit der Koordinationszahl 8 berichtet.

Aus Ruthenium(VIII)-oxyd und Salzsäure glaubt Aoyama²⁵⁾ die Verbindungen $[\text{H}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ und durch Erhitzen der vorhergenannten Verbindung ein drittes Isomeres des Salzes $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ erhalten zu haben, doch zeigt A. Gutbier²⁶⁾, daß diese letzte Annahme nicht zutrifft. Meines Erachtens erscheint auch die Existenz der beiden ersten Stoffe fraglich und bedarf der Nachprüfung, ebenso die der später beschriebenen²⁶⁾ $\text{RuCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und RuS_3 .

Briggs²⁴⁾ wiederholt die Versuche über die Chlorosalze des Rutheniums und kommt zu dem Ergebnis, daß in einigen dieser Verbindungen das Ruthenium wahrscheinlich die Koordinationszahlen 7 und 8 habe.

In einer späteren Abhandlung wendet sich Charonnat²⁷⁾ gegen diese Annahme von Briggs und berichtet dann über die Herstellung der Salze $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]^{27)}$, $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]\text{H}_2\text{O}^{27})$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]\text{H}_2\text{O}^{27})$ und $\text{Na}_2[\text{RuCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Howe²⁸⁾ hat aus einer Lösung von Ruthenium(VIII)-oxyd in Salzsäure Salze des vierwertigen Rutheniums hergestellt und Salze des dreiwertigen Metalliums nur nach Reduktion dieser Lösung erhalten. Er glaubt daher, daß das Ruthenium im (VIII)-Oxyd beim Behandeln dieser Verbindung mit Salzsäure sich nur um vier Wertigkeitsstufen reduziert.

Der Genannte erhielt bei der Titration von Rutheniumverbindungen in salzsaurer Lösung mit Kaliumjodid und Thiosulfat keine befriedigenden Ergebnisse. Er verwendete daher Zinn(II)-chlorid und gibt an, daß sowohl bei Verwendung von $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$, als auch von $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ das Ruthenium um eine Stufe reduziert wird, unter Bildung von $\text{K}_2[\text{RuCl}_6 \cdot \text{OH}_2]$.

Weiterhin glaubt Howe auf Grund dieser Befunde, daß das Hydroxyd $\text{RuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Wirklichkeit $\text{RuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sei.

Im übrigen bestätigt er die von F. Krauss²⁹⁾ beschriebene Verbindung $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und die Befunde von Charonnat.

Die Existenz der folgenden Salze hält Howe für erwiesen:

1. $\text{Me}_2[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{Cl}_4]$, hergestellt aus RuO_4 und gasförmigem HCl ,
2. $\text{Me}_2[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{Cl}_6]$, dargestellt durch Chlorieren von $\text{Me}_2[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, durch Behandeln von $\text{K}_2[\text{RuO}_4]$ mit verdünnter, kalter Salzsäure oder durch Umkristallisieren von $\text{Me}_2[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot \text{OH}]$ aus konzentrierter Salzsäure,
3. $\text{Cs}_2[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, gewonnen durch Hinzugabe von Caesiumchlorid zu einer Lösung von Ruthenium(VIII)-oxyd in Salzsäure,
4. $\text{Me}_2[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot \text{OH}]$, erhalten durch Hinzugabe eines Alkalichlorides zu der Lösung eines Rutheniumoxydes in mäßig konzentrierter Salzsäure oder eines Ruthenates, ferner durch Umkristallisieren eines Hexachlorosalzes aus nicht zu starker Salzsäure,
5. $\text{Me}_2[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, hergestellt durch Reduktion eines Salzes des vierwertigen Rutheniums.

Ein Salz der allgemeinen Form $\text{X}_2[\text{RuCl}_6]$ konnte er nicht im kristallinen Zustande gewinnen, weder durch Entwässerung der Verbindung 5, noch aus dem Hexachlorosalz durch Chlorabspaltung. Howe streicht daher die Verbindungen des Rutheniums mit der Koordinationszahl 5.

Crowell und Jost³⁰⁾ verwenden als Ausgangsmaterial eine nach einem Verfahren von Krauss und Kükenthal³¹⁾ hergestellte Lösung, die durch Auflösen von Ruthenium(III)-hydroxyd in Salzsäure erhalten wird. Sie behandelten diese mit Kaliumjodid, titrierten das ausgeschiedene Jod in salzsaurer Lösung mit Thiosulfat und fanden eine oxydierende Wirkung, entsprechend etwa $\frac{1}{2}$ Äquivalent Ruthenium, was nicht verwunderlich ist, denn beim Trocknen des Rutheniumhydroxydes bildet sich leicht Ruthenium(IV)-oxyd, das mit konzentrierter Salzsäure unter Chlorbildung reagiert, worauf schon Krauss und Kükenthal³¹⁾ hingewiesen haben. In der Lösung befand sich auf Grund dieses Versuches nach Ansicht der Genannten ein Gemenge von drei- und vierwertigem Ruthenium.

Weiterhin haben Crowell und Jost in die Lösung Chlor eingeleitet und den Überschuß durch Kochen entfernt; nunmehr entsprach die Oxydationswirkung, die

auf dieselbe Weise festgestellt wurde, einem Äquivalent Ruthenium, in der Lösung wurde also das Metall in vierwertiger Stufe angenommen.

Endlich haben Crowell und Jost die Ausgangslösung mit Brom und Bromwasserstoff behandelt und auf diese Weise ein Bromosalz des Ru^{IV} — K₂[RuBr₆OH] — gewonnen, was nicht erstaunen kann, denn nach älteren Versuchen von Gutbier und Krauss waren auf analoge, bzw. gleiche Weise früher Salze des Ru^{IV} gewonnen worden. Bei der Titration des erwähnten Salzes haben Crowell und Jost eine Oxydationswirkung entsprechend 1 Äquivalent Ruthenium festgestellt.

Als bisheriges Ergebnis dieser kurzen Literaturübersicht ist festzustellen, daß ein großer Teil der Genannten die aufgeführten Verbindungen aus einer Lösung von Ruthenium(VIII)-oxyd in Salzsäure erhalten hat, daß aus dieser Lösung also Verbindungen des 6-, 4- und 3-wertigen Rutheniums hergestellt worden sind, daß die Ansichten im einzelnen aber weit auseinandergehen.

III.

Die Tatsache, daß bei der Reduktion einer salzauren Lösung von Rutheniumchlorid eine blaue Lösung auftritt, hat schon Claus festgestellt. In der Folgezeit haben sich Anthony und Lucchesi³⁰, Miolati und Tagiuri³¹, Joly³², Howe³³, Gutbier und Trenkner³⁴), ferner Gutbier und Ransohoff³⁵) mit dieser Erscheinung beschäftigt. Eine Klärung der Frage wurde jedoch nicht erzielt, wenn die meisten der Genannten auch annahmen, daß die blaue Farbe dem zweiwertigen Ruthenium zuzuschreiben sei, ohne allerdings einen Beweis erbringen zu können.

Eingehend hat sich H. Remy³⁶) mit diesem Gebiete befaßt. Er reduzierte die salzaure Rutheniumchloridlösung mit Natriumamalgam und kommt zu dem Schlusse, daß in der blauen Lösung das Ruthenium im wesentlichen im zweiwertigen Zustande vorliegt. Er schreibt dann allerdings weiter: „Eine restlose Überführung der Rutheni-ionen in Rutheno-ionen scheint nicht möglich zu sein, ohne daß gleichzeitig ein geringer Teil derselben bis zum Metall weiter reduziert wird. Es liegen jedoch Hinweise darauf vor, daß die weitere Reduktion von Rutheno-ionen auch zunächst zu Verbindungen mit einem Wertigem Ruthenium führen kann. Die im Augenblick der vollständigen Reduktion des dreiwertigen Rutheniums zum zweiwertigen auftretende Blaufärbung hängt vielleicht mit der Bildung des einwertigen Rutheniums zusammen.“ Er nimmt also wohl zweiwertiges Ruthenium in der blauen Lösung an, läßt aber die Frage offen, ob nicht auch einwertiges vorhanden ist.

Nach einer Bemerkung von Ruff und Vidic³⁷) führt das Verfahren von Remy zu keiner eindeutigen Wertigkeitsstufe.

Die Hauptstütze für die Existenz der Verbindungen des zweiwertigen Rutheniums finde ich in den von Claus³⁸) und Howe³⁹) beschriebenen Doppelcyaniden der allgemeinen Form Me₂[Ru(CN)₆]¹, deren Bestehen Krauss und Schrader⁴⁰) in neuester Zeit bestätigen. Ein blaues Cyanid, das noch Alkali- und Erdalkalialze enthält, hält Howe³⁹) für Ru(CN)₆¹, während Claus einen tiefblauvioletten Niederschlag als „wahrscheinlich rutheniumcyanürhaltig“ angesprochen hatte.

Andere vom zweiwertigen Ruthenium abgeleitete Salze verschiedener Art: ein Oxyd⁴¹), Ammoniakate⁴²) und ein Sulfat⁴³) von Claus, ferner eine von Anthony und Lucchesi⁴⁴) hergestellte, aber nicht definierte Verbindung können nicht als beweiskräftig angesehen

werden, worauf hinsichtlich der Salze von Claus für den ersten Fall schon Debray und Joly⁴⁵), sowie Gutbier mit Ransohoff⁴⁶) und anderen Mitarbeitern⁴⁷), für den zweiten Fall Joly⁴⁸) und Werner⁴⁹) hingewiesen haben.

Eine Verbindung der Formel Na₂H₂[Ru^{II}(SO₄)₄] gibt Sailer⁵⁰) an hergestellt zu haben, ohne irgendwelche näheren Angaben zu machen. H. Remy⁵¹) gewinnt ebenfalls Sulfite, die blau oder grün aussehen; und die er ebenfalls vom Ru^{II} ableitet; gemeinsam mit Breimeyer⁵²) baut er die Versuche weiter aus. Verbindungen der Form Ru(CO)X₂ gewinnen Manchot und König⁵³).

Howe⁵⁴) äußert sich dahin, daß die blaue Lösung, hergestellt durch Reduktion der Rutheniumchloridlösung oder durch Behandeln von chloriertem Ruthenium mit Alkohol, zweiwertiges Ruthenium enthält. Auch ein durch Chlorieren von Ruthenium in Gegenwart von CO erhaltenes Produkt hält Howe für RuCl₂, das nach seinen Angaben braun aussehen und nur in Alkohol löslich sein soll.

Gall und Lehmann⁵⁵) nehmen die Versuche der Reduktion der salzauren Lösung des Rutheniumchlorides wieder auf. Das Ausgangsmaterial stellen sie nach Krauss und Küenthal her und reduzieren dieses nach mehrmaligem Abrauchen mit Salzsäure durch Wasserstoff mit Platinmohr als Katalysator in alkoholischer Lösung. Nach zwei Tagen war die Lösung blau geworden. Außerdem hatte sich an den Wänden ein Metallspiegel von Ruthenium angesetzt. Bei Ausführung der Reduktion in salzsaurer Lösung war die Hydrierung schon nach einigen Stunden beendet, auch schied sich kein Metall ab, was wohl auf Bildung von beständigen Komplexen zurückzuführen ist. Als Rückstand erhielten Gall und Lehmann eine blaue Substanz, die sie für RuCl₂ halten, da nach ihren Messungen des Wasserstoffverbrauches zweiwertiges Ruthenium vorliegen müsse, und eine Komplexverbindung H[RuCl₂] daher nicht in Frage kommen könne. Weiterhin geben die Verfasser an, Ruthenium(II)-bromid als schwarze, kristalline Substanz erhalten zu haben. Beim Jodid konnte nur eine blaue Lösung erhalten werden.

Gall und Lehmann nehmen also in den blauen Lösungen zweiwertiges Ruthenium an.

Veranlaßt durch diese Veröffentlichung berichten Remy und Wagner⁵⁶) über die Ergebnisse älterer, noch nicht veröffentlichter Versuche über die Reduktion einer salzauren Lösung von Rutheniumchlorid, nach dem Verfahren von Remy¹⁰), mit Natriumamalgam.

Im Gegensatz zu Gall und Lehmann kommen die Genannten zu den folgenden Ergebnissen: „1. Ruthenium ist imstande, einwertig aufzutreten; 2. im zweiwertigen Zustande ist das Ruthen als freies Ion und in schwachen Komplexen sehr wenig beständig; es geht äußerst leicht vom zweiwertigen in den einwertigen Zustand über; 3. das an und für sich in wässriger Lösung farblose oder nur schwach gefärbte Ruthen(II)-chlorid bildet mit Salzsäure eine dunkelgrüne Additionsverbindung; 4. die bei der Reduktion von Ruthen(III)-chlorid-Lösungen mit Natriumamalgam und anderen Reduktionsmitteln auftretende Dunkelblaufärbung ist auf Bildung von Ruthen(I)-chlorid zurückzuführen.“

Auf einem anderen Wege versuchen Zintl und Zaimis⁵⁷) die strittige Frage nach der Wertigkeit der Rutheniumverbindungen zu lösen. Sie stellen sich das Ausgangsmaterial nach dem erwähnten Verfahren von Krauss und Küenthal her und reduzieren die Lösung durch Chrom(II)-sulfat und Titan(III)-sulfat.

Die Genannten kommen zu einer Bestätigung der Angaben von Remy und geben an, daß ihrer Ansicht nach die Lösungen des Ruthenium(II)-chlorides gelb, des Ruthenium(I)-chlorides blau sind.

Gall und Lehmann⁷⁰⁾ haben die Versuche von Remy über die Reduktion der salzauren Lösung von Rutheniumchlorid nachgearbeitet. Sie stellen das Ausgangsmaterial nach Krauss und Küenthal her und kommen im Gegensatz zu Remy zu dem Schluß, daß das Ruthenium in der blauen Lösung zweiwertig vorliegt, sowohl auf Grund von Reduktionen, als auch der Titration mit Permanganat und Manganat.

Remy und Wagner⁷¹⁾ geben in einer neuen Veröffentlichung zuerst an, daß beim Abrauchen einer Lösung von Ruthenium(VIII)-oxyd oder des nach Krauss und Küenthal hergestellten Hydroxydes in Salzsäure dasselbe Produkt gewonnen würde, aus dem ohne Chlorabgabe $K_2[Ru^{III}Cl_5]$ hergestellt werden könne, bei dessen Reduktion nach dem Verfahren von Remy um ein Äquivalent Ruthenium eine schwach bräunlich gelbe oder eine grüne Lösung entstünde, je nachdem, ob in schwach oder stark salzaurer Lösung gearbeitet wird, und daß bei Reduktion um zwei Wertigkeitsstufen die blaue Lösung erhalten würde.

Die Genannten stellen weiterhin erstmalig aus der erwähnten Lösung ein „wasserlösliches“ Ruthenium(III)-chlorid her, was Gutbier⁷¹⁾ und später Krauss⁷²⁾ nicht reproduzierbar gelungen war.

Remy und Wagner schließen aus ihren Versuchen, daß das Ruthenium in der gelben, bzw. grünen Lösung im zweiwertigen Zustande vorliegt, in der blauen dagegen einwertig, in der Voraussetzung, daß im Ausgangsmaterial das Ruthenium dreiwertig ist, was sie ja selbst durch eigene Versuche ziemlich sichergestellt haben, machen dann aber den Vorbehalt, daß sich diese Angaben um eine Wertigkeitsstufe nach oben verschieben würden, falls sich zeigen sollte, daß das Ruthenium im Ausgangsmaterial vierwertig sei.

Es sei noch erwähnt, daß Remy und Wagner zeigen konnten, daß in einer bei Auflösung von „wasserunlöslichem“ Ruthenium(III)-chlorid, hergestellt durch Chlorieren von Ruthenium bei Gegenwart von Kohlenoxyd, in Alkohol gewonnenen blauen Lösung das Ruthenium in derselben Wertigkeitsstufe anwesend ist, wie in den sonst gewonnenen blauen Lösungen. Verfasser nehnien an, daß die komplexe Säure $H_2[RuCl_5]$ vorliegt.

Durch thermischen Abbau des Ruthenium(III)-chlorides konnten Remy und Köhn⁷³⁾, ebenso Wöhle⁷⁴⁾ und Balz⁷⁵⁾ kein (II)-Chlorid nachweisen; es bildete sich sofort Metall. Die letzteren zeigen außerdem, daß zwischen 300° und 840° sich ohne Zuhilfenahme von Kohlenoxyd aus Ruthenium und Chlor Ruthenium(III)-chlorid herstellen läßt.

In der schon mehrmals erwähnten Abhandlung von Howe⁷³⁾ spricht sich dieser auf Grund der bereits beschriebenen Versuche dahin aus, daß das Ruthenium in der blauen Lösung zweiwertig und in der gelben dreiwertig sei. Auch Crowell und Jost⁷⁶⁾ halten das Ruthenium in der blauen Lösung für zweiwertig, doch erscheint mir dieser Teil der Abhandlung der beiden Forscher nicht völlig klar. So geben z. B. die Genannten an, daß ihre Kurven denen von Zintl und Zaimis entsprechen. Diese kommen jedoch, wie berichtet, zu einem anderen Ergebnis.

In Erwiderung auf die Angaben von Gall und Lehmann führen Remy und Wagner⁷⁰⁾ den Widerspruch auf Verschiedenheit des Aus-

gangsmaterials zurück. Die Genannten stellten dieses durch Behandeln von Ruthenium(VIII)-oxyd mit Salzsäure her, während Gall und Lehmann das nach Krauss und Küenthal dargestellte Hydroxyd in Salzsäure lösten. Remy und Wagner schließen hieraus in Verbindung mit den Versuchsergebnissen, daß in ihrer Lösung das Ruthenium in einer um ein Äquivalent höheren Wertigkeitsstufe vorliegt als in der von Gall und Lehmann.

Auf Grund der Ansichten von Howe halten Remy und Wagner es dann weiterhin für möglich, daß das Ruthenium in den Pentachloro-ruthenaten und im Rutheniumchlorid vierwertig, daß es in der hellgelben, bzw. grünen Lösung dreiwertig und in der blauen zweiwertig sei.

IV.

Auf den ersten Blick erscheint es aussichtslos, die für das verhältnismäßig kleine Gebiet große Zahl von Arbeiten, die sich zudem noch oft widersprechen, zu diskutieren und eine Entwirrung zu versuchen.

Trotzdem halte ich eine Klärung für möglich, denn der Widerspruch ist meiner Ansicht nach nur einscheinbar.

Der Ausgangspunkt für die Diskussion scheint mir in einem Versuche von Jas Lewis Howe zu liegen.

Der Genannte stellt nach seinen Angaben⁷⁷⁾ das Ausgangsmaterial für seine Versuche zur Herstellung von Chlorosalzen her, indem er Ruthenium(VIII)-oxyd in Salzsäure löst und diese Lösung nur etwas einengt.

Die Reaktion geht nach einer der folgenden Gleichungen vor sich:

1. $2RuO_4 + 20HCl \rightarrow 2H_2[RuCl_5] + 4Cl_2 + 8H_2O$.
2. $2RuO_4 + 20HCl \rightarrow 2H_2[RuCl_5] + 5Cl_2 + 8H_2O$.

Ob Gleichung 1 oder 2 eintritt, möchte ich im Augenblick nicht entscheiden — manche Versuche sprechen für Gleichung 2 —, dies ist aber ohne Belang, denn jedenfalls hat Howe in seiner Lösung Chlor und wahrscheinlich noch $RuCl_5$. Es ist also nicht verwunderlich, daß er aus dieser Lösung Salze des Ru^{IV} gewinnt und Schwierigkeiten bei Titrationen und anderen Versuchen hat. Ebenso erklärlich ist es, daß er aus dieser Lösung keine Pentachloro-ruthenate, also Salze des dreiwertigen Rutheniums, erhält, die nur dadurch gewonnen werden können, daß das beim Behandeln von Ruthenium(VIII)-oxyd mit Salzsäure entstehende Reaktionsprodukt reduziert oder zum mindesten mit Salzsäure abgeraucht wird. Aus einer solchen schwachsäuren Lösung des Rückstandes erhält man nun leicht Alkalosalze vom Typus $Me_2[RuCl_5 \cdot H_2O]$ oder organische Ammoniumsalze der Form $R_2[RuCl_5]$ und $R_2[RuBr_5]$; die letzteren gehen beim Durchleiten, ja schon beim Überleiten von Chlor-, bzw. Bromdämpfen sofort und leicht in die Hexahalogenosalze $R_2[Ru \frac{Cl_6}{Br_6}]$ über.

Mit dieser Feststellung scheinen mir auf diesem Gebiete alle Unklarheiten beseitigt.

Hinzufügen möchte ich noch, daß das Ergebnis von Charonnat mir durchaus glaubwürdig erscheint, dessen Ansichten ja von Howe, sowie von Crowell und Jost⁷⁸⁾ bestätigt worden sind. Allerdings möchte ich darauf hinweisen, daß auch der Einfluß der Konzentration der Salzsäure nicht übersehen werden darf. So erhält man aus einer Lösung des Ruthenium(III)-chlorides in konzentrierter Salzsäure bei Hinzugabe von Kaliumchlorid rubinrot durchscheinende Kristalle

des Kalium-pentachloro-rutheniates, bei Verwendung von stark verdünnter Salzsäure als Lösungsmittel aber braune Kristalle. Man könnte jedoch annehmen, daß dieses Produkt nicht mit der von Charonnat gewonnenen braunen Verbindung $K_2[RuCl_8 \cdot OH]$ identisch ist, sondern ein Hydrolysenprodukt darstellt. Auch durch Verdünnung läßt sich, wie erwartet, die Änderung erreichen.

Sehr wünschenswert wäre es, wenn diese Frage durch eine systematische Untersuchung völlig geklärt würde.

Eine andere aufgeworfene Frage ist die, ob beim Lösen von Ruthenium(VIII)-oxyd und beim Lösen des nach Krauss und Küenthal gewonnenen Hydroxydes in Salzsäure dasselbe Produkt entsteht oder nicht.

Diese Frage ist zu bejahen. Werden beide Lösungen einige Male mit Salzsäure abgeraucht, so sind die Reaktionsprodukte identisch, wie nicht nur Arbeiten von Gutbier, Ruff, Wöhler, Krauss ergeben, sondern auch Remy in allerneuester Zeit bestätigt hat.

Wenn Crowell und Jost angeben, daß die Lösung des Hydroxydes um $\frac{1}{2}$ Äquivalent Ruthenium oxydierend wirke, so ist das leicht erklärlieh, denn das Hydroxyd geht beim Trocknen sehr leicht in das Ruthenium(IV)-oxyd über, die ursprüngliche salzaure Lösung enthält also Chlor, bzw. $RuCl_6$.

Damit tritt aber nun die Verschiedenheit der Ergebnisse von Remy und Gall wieder in den Vordergrund, denn Remy hat diese durch Unterschiede im Ausgangsmaterial erklärt.

Aber auch in diesem Falle gibt es eine Lösung.

Gemeinsam mit Herrn Brueckhaus habe ich das Titrationsverfahren von Gall und Lehmann, dem ich nicht ohne Bedenken gegenüberstehe, nachgearbeitet. Wir werden an anderer Stelle über diese Versuche eingehend berichten, ich möchte in diesem Zusammenhange aber mitteilen, daß wir eine Oxydation um vier Stufen erhielten, als wir eine wasserhelle, bzw. schwach gelbe Rutheniumlösung, hergestellt durch Reduktion einer Lösung von $H_2[RuCl_8]$, zu Ruthenat oxydierten.

Hierdurch werden die Versuche von Remy, nach denen in der hellen Rutheniumlösung zweiwertiges Ruthenium vorliegt, bestätigt, und es darf als sehr wahrscheinlich angenommen werden, daß das Ruthenium in der blauen Lösung einwertig ist.

Auf Grund dieser Darlegungen nehme ich nach dem Stande unserer heutigen Kenntnisse über das Ruthenium und seine Verbindungen folgendes an:

1. Bei der Behandlung des Ruthenium(VIII)-oxydes mit konzentrierter Salzsäure geht das Ruthenium allgemein in die dritte Wertigkeitsstufe über. Die zunächst entstehende Lösung enthält jedoch von der Reaktion noch Chlor und vielleicht auch $RuCl_6$, so daß aus ihr Salze des vierwertigen Rutheniums gewonnen werden können.

2. Wird die Lösung einige Male mit Salzsäure abgeraucht oder reduziert und dann mit Salzsäure aufgenommen, so enthält die Lösung das Ruthenium vollständig oder zum mindesten weit überwiegend in der dritten Wertigkeitsstufe, so daß aus ihr Pentahalogenosalze oder andere Verbindungen des Ru^{III} erhalten werden. Oxydiert man die Lösung, so gewinnt man wieder Salze des vierwertigen Metalles.

3. Eine Lösung des nach Krauss und Küenthal hergestellten Rutheniumhydroxydes enthält einen geringen Teil Chlor, bzw. $RuCl_6$, infolge der leichten Oxydierbarkeit dieses Stoffes. Raucht man einige Male mit Salzsäure ab und nimmt mit dieser wieder auf, so

wird eine Lösung gewonnen, die mit der nach 2. hergestellten identisch ist.

4. In der wasserhellen oder hellgelbbraunen Lösung ist das Ruthenium zweiwertig und

5. in der blauen einwertig.

6. Die Frage, ob in der durch Behandeln des Ruthenium(VIII)-oxydes mit konzentrierter Salzsäure entstehenden Lösung $RuCl_6$ neben Chlor vorhanden sind oder nicht, ist noch nicht geklärt.

Literatur.

- ¹⁾ Claus, Ann. Chim. et Pharm. 59, 234 [1846]; Bull. de St. Petersb. 1859, T. 1, 97; T. IV, 453.
- ²⁾ Gibbs, Sillim. Amer. Journ. 31 [Jan. 1861]; Ann. Chim. et Pharm. 120, 99; 34, 341; 37, 37.
- ³⁾ Joly, Compt. rend. Acad. Sciences 107, 994 [1889]; 108, 854 [1889].
- ⁴⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 16, 388 [1894].
- ⁵⁾ Lind, ebenda 25, 928 [1903].
- ⁶⁾ Antony u. Lucchesi, Gazz. chim. Ital. 29, 11, 82 [1899].
- ⁷⁾ Miolati u. Tagiuri, ebenda 30, II, 511 [1901].
- ⁸⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 23, 755 [1901].
- ⁹⁾ Howe, ebenda 26, 543 [1904].
- ¹⁰⁾ Howe, ebenda 26, 942 [1904].
- ¹¹⁾ Gutbier u. Trenkner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 45, 168 [1905].
- ¹²⁾ Gutbier u. Zwicker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 690 [1907].
- ¹³⁾ Gutbier u. Leuchs, ebenda 44, 306 [1911].
- ¹⁴⁾ Gutbier u. Krauss, Journ. prakt. Chem. (2) 91, 103 [1915].
- ¹⁵⁾ Mylius u. Mazzucchelli, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 89, 1 [1914].
- ¹⁶⁾ Gutbier, ebenda 109, 187 [1920].
- ¹⁷⁾ Gutbier, Falco u. Vogt, ebenda 115, 225 [1921].
- ¹⁸⁾ Krauss, ebenda 117, 111 [1921].
- ¹⁹⁾ Gutbier u. Krauss, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2835 [1921].
- ²⁰⁾ Gutbier, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 129, 83 [1923]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1008 [1923].
- ²¹⁾ Aoyama, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 138, 249 [1924]; Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 14, 1.
- ²²⁾ Gutbier u. Niemann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 141, 312 [1924].
- ²³⁾ Charonnat, Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1271 [1925].
- ²⁴⁾ Briggs, Journ. chem. Soc. London 127, 1042 [1925].
- ²⁵⁾ Remy, Ztschr. prakt. Chem. (2) 101, 843 [1921].
- ²⁶⁾ Claus, Bull. de St. Petersburg 50, T. 1, 97 [1859].
- ²⁷⁾ Joly, Compt. rend. Acad. Sciences 107, 994 [1889].
- ²⁸⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 23, 755 [1901].
- ²⁹⁾ Gutbier, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 45, 174 [1905].
- ³⁰⁾ Crowell u. Jost, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 374 [1928].
- ³¹⁾ Krauss u. Küenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 136, 70 [1924].
- ³²⁾ Ruff u. Vidic, ebenda 136, 49 [1924].
- ³³⁾ Krauss u. Küenthal, ebenda 136, 62 [1924].
- ³⁴⁾ Briggs, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2127 [1926]; Journ. chem. Soc. London 127, 1042 [1925].
- ³⁵⁾ Claus, Pogg. Ann. Phys. (3) 5, 220 [1845]; Ann. Chem. 59, 240 [1846].
- ³⁶⁾ Antony u. Lucchesi, Gazz. chim. Ital. 29, I, 316 [1899].
- ³⁷⁾ Miolati u. Tagiuri, ebenda 30, II, 523 [1900].
- ³⁸⁾ Joly, Compt. rend. Acad. Sciences 114, I, 293 [1892].
- ³⁹⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 23, 782 [1901].
- ⁴⁰⁾ Gutbier u. Trenkner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 45, 173 [1905].
- ⁴¹⁾ Gutbier u. Ransohoff, ebenda 45, 246 [1905].
- ⁴²⁾ Remy, ebenda 113, 229 [1920].
- ⁴³⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 18, 981 [1896]; 20, 29 [1898].
- ⁴⁴⁾ Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle (Dorpat 1854), S. 97 u. 98; Jahresber. 1855, 446.

- 65) Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 20, 30, 32 [1888].
 66) Claus, Ann. Chem. 59, 234 [1846].
 67) Claus, Bull. Acad. Petersburg IV, 453 [1832].
 68) Claus, Journ. prakt. Chem. 42, 364 [1847].
 69) Antony u. Lucchesi, Gazz. chim. Ital. 28, II, 139 [1898].
 70) Debray u. Joly, Compt. rend. Acad. Sciences 106, I, 108 [1888].
 71) Gutbier u. Ransohoff, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 45, 241, 247, 261 [1905].
 72) Gutbier u. Mitarbeiter, ebenda 95, 177 [1916]; 96, 182 [1916].
 73) Joly, Compt. rend. Acad. Sciences 108, II, 1300 [1889].
 74) Werner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2614 [1907].
 75) Sailer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 116, 209 [1921].
 76) Remy, ebenda 124, 248 [1922].
 77) Remy u. Breimeier, ebenda 129, 215 [1923].
 78) Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 333 [1924].
 79) Krauss u. Kükenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 131, 358 [1923].
 80) Krauss, ebenda 131, 348 [1923].
 81) Ruff u. Vidic, ebenda 136, 49 [1924].
 82) Krauss u. Kükenthal, ebenda 136, 62 [1924].
 83) Remy u. Köhn, ebenda 137, 365 [1924].
 84) Aoyama, ebenda 138, 249 [1924].
 85) Krauss u. Kükenthal, ebenda 137, 32 [1924].
 86) Wöhler u. Balz, ebenda 139, 411 [1924].
 87) A. Gutbier u. Niemann, ebenda 141, 312 [1924].
 88) Remy u. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 493 [1927].
 89) Remy u. Wagner, ebenda 61, 151 [1928].
 90) Gall u. Lehmann, ebenda 60, 2491 [1927].
- 71) Remy u. Wagner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 1 [1927].
 72) Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2381 [1927].
 73) Charonnat, Compt. rend. Acad. Sciences 181, 866 [1925].
 74) Zintl u. Zaimis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 842 [1927].
 75) Gall u. Lehmann, ebenda 59, 2856 [1926].
 76) Krauss, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 117, 111 [1921].
 77) Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2385 [1927].
 78) Crowell u. Jost, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 374 [1928].
 79) Krauss u. Schrader, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 165, 59 [1927].
 80) Krauss, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2381 [1927].
 81) Crowell u. Jost, ebenda 50, 374 [1928].
 82) Howe, ebenda 49, 2381 [1927].
 83) Crowell u. Jost, ebenda 50, 374 [1928].
 84) Krauss u. Kükenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 316 [1924].
 85) Aoyama, ebenda 133, 246 [1926].
 86) Die Verbindungen sind im Chemischen Zentralblatt 1926, I, 1385 irrtümlich von der Säure $H_2[RuCl_6]$ abgeleitet worden.
 87) Manchot u. König, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 2130 [1924].
 88) Krauss u. Kükenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 315 [1923].
 89) Remy, ebenda 113, 229 [1920].
 90) Gutbier u. Trenkner, ebenda 45, 166 [1905].
 A. Gutbier, ebenda 109, 202 [1920].
 92) Krauss, ebenda 117, 111 [1921]; 136, 62 [1924].
 93) Ruff u. Vidic, ebenda 136, 49 [1924].

[A. 45.]

Über die Veränderungen der Transformatorenöle. II¹⁾.

II. Art der Veränderungen und gebildete Produkte.

Von Dr. TYPKE.

Chem. Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik.

(Eingeg. 23. März 1928.)

a) Veränderungen allgemeiner Art.

Das zuerst auffallende Zeichen eines sich verändernden Öles ist, daß es dunkler wird und einen unangenehmen Geruch annimmt. Das spezifische Gewicht nimmt meist etwas zu, ebenso die Viscosität, besonders, wenn das Öl mit Stoffen, die zur Seifenbildung führen können, in Berührung kommt²⁾.

Heyd³⁾ sagt im Gegensatz dazu, daß Öle, die im geschlossenen Transformator mit Konservator verwendet würden, höchstens durch Depolymerisation und ähnliche Reaktionen etwas dünnflüssiger und flüchtiger werden. Diese den sonstigen Erfahrungen widersprechende Feststellung ist von Heyd jedoch nur an einem Öl gemacht worden. Über die Veränderung von Flammpunkt und Stockpunkt sind bei Transformatorenölen anscheinend keine Zahlen bekanntgeworden, bei Turbinenölen⁴⁾ wurden mit Ausnahme eines Öles, wo im Beginn der Stockpunkt sank, keine nennenswerten Änderungen von Flammpunkt und Stockpunkt festgestellt. Der Aschegehalt der Öle nimmt, wenn Gelegenheit zur Seifenbildung ist, im Gebrauche

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 1928, 148.²⁾ Frank, Petroleum 1924, 1490; Braunkohle 1924, Heft 29. Heyden u. Typke, Ztschr. angew. Chem. 1924, 854; Elektrotechn. Ztschr. 1924, 934; Petroleum 1924, 1324; Erdöl u. Teer 1925, Heft 1; Elektrotechnik u. Maschinenbau 1927, 293. Baader, Elektrizitätswirtschaft 1928, 55.³⁾ Petroleum 1926, 549, 561.⁴⁾ Baader, Baum, Sonderheft, Deutscher Verband für Materialprüfungen der Technik und Verein Deutscher Eisenhüttenleute, „Dauerversuche über die Alterung von Dampfturbinenölen“.

zu; Säurezahl, Verseifungszahl und Teerzahl steigen im Gebrauche an⁵⁾. Bei der Menge der schwefelsäurelöslichen Bestandteile war im Gebrauche bei schwachraffinierten Ölen ein leichtes Ansteigen, bei hochraffinierten starkes Ansteigen bemerkbar⁶⁾. Die Jodzahl der Transformatorenöle nimmt nach Frank⁷⁾ im Gebrauche ab. Bei Versuchen im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik wurde festgestellt, daß die Jodzahl bei schwachraffinierten Ölen im Gebrauch und bei der Verteerungszahloxidation großenteils ungefähr gleichblieb, bei hochraffinierten Ölen stieg sie merklich an⁸⁾. Über die Änderungen der Oberflächenspannung bzw. Emulgierbarkeit der im Betriebe und bei Oxydation liegen anscheinend keine näheren Arbeiten vor. Über die Emulgierbarkeit neuer Transformatorenöle hat Incze⁹⁾ Untersuchungen angestellt. Er hält auf Grund der Ergebnisse eine Emulgierungsprobe bei Transformatorenölen für wünschenswert. Bei Turbinenölen, bei denen die Verhältnisse in gewissem Grade ähnlich liegen, hat Stäger nähere Feststellungen gemacht¹⁰⁾. Die Emulgierbarkeit des gebrauchten Öles nahm mit steigendem Reinigungsgrad ab. Über die

⁵⁾ Vgl. über die allgemeinen Veränderungen u. a. Heyden u. Typke, Elektrotechnik u. Maschinenbau 1927, 231; Erdöl u. Teer 1928, 731; Elektrotechn. Ztschr. 1927, 1225. Heyd, Petroleum 1928, 554.⁶⁾ Heyden u. Typke, Erdöl u. Teer 1926, 731.⁷⁾ Petroleum 1924, 1490.⁸⁾ Heyden u. Typke, Erdöl u. Teer 1927, 471.⁹⁾ Petroleum 1927, 1398.¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. 1925, 479/480, Sonderheft 77, D. V. M., S. 32/33.