

Zur Chemie des Rutheniums.

Erwiderung auf die Ausführungen von Privatdozent
Dr. F. Krauß.

Von Privatdozent Dr. H. Gall, Anorgan. Laborat. d. Techn.
Hochschule München.

In dankenswerter Weise hat sich F. Krauß¹⁾ der Mühe unterzogen, die zahlreichen bis vor kurzem sich widersprechenden Arbeiten über die Chemie des Rutheniums kritisch zu bearbeiten. Da F. Krauß jedoch am Schlusse seiner Ausführungen, im Gegensatz zu der von mir vertretenen Ansicht kommt, daß die viel diskutierte „Blaue Lösung des Rutheniums“ sich von einem einwertigen Ruthenium-Ion ableiten sollte, sehe ich mich veranlaßt, näher auf die Ausführungen von F. Krauß einzugehen.

Das Interesse, das diese „Blaue Lösung“ immer gefunden hat, ist darauf zurückzuführen, daß ihre Bildung eine der typischsten Reaktionen des Elementes Ruthenium darstellt. Das Auftreten der blauen Lösung läßt sich mit zahlreichen Reduktionsmitteln beobachten. Wird die Blaufärbung bei der Reduktion eines Rutheniumhalogenids nicht beobachtet, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Reduktionsvorganges zu groß ist und unmittelbar zu Metall führt. Wie schon F. Krauß betont hat, ist bis vor kurzem kein Beweis geführt worden, welche Wertigkeitsstufe des Rutheniums der „Blauen Lösung“ zugrunde liegt. Der Grund hierfür ist in den experimentellen Schwierigkeiten zu suchen, die einer solchen Bestimmung entgegenstehen.

H. Remy²⁾ hat 1920 in einer umfangreichen Arbeit diese Frage zu klären versucht. Eine eindeutige Festlegung der Wertigkeitsstufe ist aus seiner Arbeit nicht zu entnehmen, da Remy einerseits eine farblose oder fast farblose Rutheniumlösung beschreibt, die einem zweiwertigen Ruthenium zugeschrieben wird. Andrerseits spricht Remy die Vermutung aus, daß dagegen die blaue Farbe auf ein einwertiges Ruthenium zurückzuführen sei. Nachdem H. Remy die Frage nach der Wertigkeit des Rutheniums in der blauen Lösung offen gelassen hatte, haben H. Gall und G. Lehmann³⁾ durch Messung des Wasserstoffverbrauchs bei der katalytischen Hydrierung und Isolierung der reinen Substanz RuCl₂ in eindeutiger Weise die Zweiwertigkeit des Rutheniums sichergestellt. Bald darauf hat H. Remy⁴⁾ in zwei Arbeiten der blauen Lösung die Einwertigkeit zugrunde gelegt. Nachdem Remy⁵⁾ in der ersten Arbeit das zweiwertige Ruthenium als farblos beschrieben hatte, sollte es nun in konzentrierter Salzsäure grün gefärbt sein. In der Folge haben sich E. Zintl und Ph. Zaimis⁶⁾ der Ansicht von H. Remy⁴⁾ angeschlossen, indem die beiden Autoren ebenfalls Einwertigkeit annehmen. Die Arbeit von E. Zintl⁷⁾ ist durch die Veröffentlichung von R. Crowell und Yost⁸⁾ gegenstandslos geworden, ebenso war bereits vorher von Jas. L. Howe⁹⁾ dagegen Stellung genommen worden. Die potentiometrische Titration verläuft offensichtlich viel komplizierter, als Zintl und Zaimis annehmen, wie schon aus der langsamem Potentialeinstellung hervorgeht.

Bei der Nachkontrolle der Arbeit Remys⁴⁾ durch Gall und Lehmann³⁾ unter Verwendung einwandfreier Ausgangsmaterialien ergab sich in Übereinstimmung mit der früheren Angabe von Gall und Lehmann³⁾ die Zweiwertigkeit des Rutheniums. Diese Behauptung ließ sich sowohl durch Analyse der isolierten Substanz, dem nach der Methode von Remy gemessenen Wasserstoffverbrauch wie auch durch Bestimmung des Permanganat-Verbrauchs nach

¹⁾ F. Krauß, Ztschr. angew. Chem. 1928, 413.

²⁾ H. Remy, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 113, 229 [1920].

³⁾ H. Gall u. G. Lehmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2856 [1926].

⁴⁾ H. Remy u. Th. Wagner, ebenda 60, 493 [1927]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 1 [1927].

⁵⁾ E. Zintl u. Ph. Zaimis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 842 [1927].

⁶⁾ R. Crowell u. M. Yost, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 374 [1928].

⁷⁾ Jas. L. Howe, ebenda 49, 2385 [1927].

⁸⁾ H. Gall u. G. Lehmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2491 [1927].

Ruff und Vidic¹⁰⁾ abermals stützen. Es ist sehr bemerkenswert, mit welcher Genauigkeit H. Remy und Th. Wagner⁴⁾ die Amalgamtitrationsversuche durchgeführt haben. Die Werte dieser beiden Autoren weisen im allgemeinen einen Fehler von nur 1% auf. Diese Genauigkeit ist von H. Remy und A. Lührs¹¹⁾ in einer späteren Arbeit ebenfalls nicht mehr erreicht worden, da hier Fehler von durchschnittlich 8% auftreten. Ebenso ist es auch H. Gall und G. Lehmann³⁾ nicht gelückt, derartige exakte Werte zu erzielen, da es offensichtlich bei den zahlreichen damit verbundenen Bestimmungen vom Zufall abhängt, in welchem Maße sich die Fehlerquellen kompensieren. Infolge dieses umfangreichen Materials sahen sich H. Remy und A. Lührs nach Wiederholung früherer Versuche veranlaßt, ihre eindeutige Behauptung, daß das Ruthenium in der blauen Lösung einwertig sei, zurückzuziehen und sich ebenfalls der schon von H. Gall und G. Lehmann³⁾ ausgesprochenen Zweiwertigkeit anzuschließen, während sie gleichzeitig die Frage nach der Wertigkeit in eine solche des Ausgangsmaterials überführen. Die Zweiwertigkeit des Rutheniums stützt sich demnach auf die Ansicht folgender Bearbeiter dieses Gebietes: H. Gall, Jas. L. Howe, R. Crowell und neuerdings H. Remy.

Bei diesem Stand der Entwicklung teilt F. Krauß¹⁾ mit, bei der Reduktion von Rutheniumsalzen eine farblose Lösung beobachtet zu haben, der er auf Grund der Oxydationsmethode mit Manganat, wie sie von H. Gall und G. Lehmann¹¹⁾ vorgeschlagen wurde, die Zweiwertigkeit zuschreibt. Indirekt zieht nun F. Krauß den Schluß, die blaue Lösung enthalte einwertiges Ruthenium. Eine solche indirekte Beweisführung ist nach meinem Erachten in keiner Richtung beweisend. Ich möchte nur darauf hinweisen, daß bereits zwei gut definierte Verbindungen des zweiwertigen Rutheniums bekannt sind, die beide wenig gefärbt sind. Einerseits das schon lange bekannte Kalium-Ruthenium(II)cyanid, dessen ausführliche Beschreibung wir Jas. L. Howe¹²⁾ verdanken, andererseits kennen wir eine Kohlenoxydverbindung des Ruthenium(II)chlorids, die von W. Manchot und J. König¹³⁾ zum ersten Male dargestellt worden ist. Aus der Farbe allein läßt sich kein indirekter Schluß auf die Wertigkeit der blauen Lösung selbst ziehen; dieser Schluß ist um so weniger zulässig, da das Ruthenium(II)-Ion das Bestreben hat, koordinative Bindungen zu betätigen, wodurch der ganze Habitus verändert werden kann.

Da von verschiedenen Seiten das Ausgangsmaterial zu Reduktionsversuchen, das Ruthenium(III)chlorid, beleuchtet worden ist, möchte ich noch einige nicht zutreffende Angaben von F. Krauß klarstellen¹⁾. In der Literatur findet man zwei Wege zur Darstellung von Ruthenium(III)chlorid: 1. Reduktion von Tetroxyd mit Chlorwasserstoff, 2. Abrauchen von Ruthenium(III)hydroxyd, das aus Ruthenat zu erhalten ist, mit Salzsäure.

H. Remy^{2,4)} hat bei allen früheren Arbeiten als Darstellungsmethode für Ruthenium(II)chlorid die Reduktion des Tetroxydes mit Salzsäure gewählt. Obwohl Gall und Lehmann^{3,8)} bereits auf die Unstimmigkeiten bei dieser Darstellungsart hingewiesen hatten, glaubte H. Remy¹⁴⁾ auch in der Folge annehmen zu können, daß „das so gewonnene Ruthenchlorid, wie aus Untersuchungen verschiedener Forscher übereinstimmend hervorgeht, das Ruthen ausschließlich in der dritten Oxydationsstufe enthalte“. Wenn man die als Beweis auch von F. Krauß¹⁾ für diese Behauptung angeführten Arbeiten kritisch betrachtet, so ergibt sich die Tatsache, daß in keiner der in Frage stehenden Veröffentlichungen experimentell der Beweis erbracht wurde, daß tatsächlich in unmittelbarer Folge dreiwertiges Ruthenium sich aus Tetroxyd und Salzsäure bilden würde. Nach den Angaben von

⁹⁾ O. Ruff u. E. Vidic, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 136, 49 [1924].

¹⁰⁾ H. Remy u. A. Lührs, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 917 [1928].

¹¹⁾ H. Gall u. G. Lehmann, ebenda 60, 2496 [1927].

¹²⁾ Jas. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 18, 981 [1896], 20, 29 [1898].

¹³⁾ W. Manchot u. J. König, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 2130 [1924].

¹⁴⁾ H. Remy u. Th. Wagner, ebenda 60, 496 [1927].

F. Krauß gebürt H. Remy¹⁶⁾, „das Verdienst, die sich zum Teil widersprechenden Angaben geklärt zu haben“. H. Remy äußert in dieser zitierten Arbeit nur die durch keinerlei experimentelle Arbeit gestützte Meinung, daß bei der Reaktion von Tetroxyd mit konzentrierter Salzsäure Ruthenium in die dritte Wertigkeitsstufe übergehen würde. Infolge des Fehlens jeglichen experimentellen Materials kann diese Behauptung in keiner Weise als Beweismaterial zu der offenstehenden Frage herangezogen werden, vielmehr hat diese Bemerkung nur irreführend gewirkt¹⁷⁾. In der Folge hat sich F. Krauß¹⁷⁾ der Ansicht Remys angeschlossen. Seine Versuchsanordnung liefert jedoch keinen Beitrag zu der Frage nach dem Reaktionsprodukt zwischen Chlorwasserstoff und Ruthenium(VIII)oxyd. F. Krauß versetzt eine Lösung des wasserlöslichen Tetroxydes mit Salzsäure und bestimmt die Anzahl der abgeschiedenen Äquivalente Chlor durch gleichzeitigen Zusatz von Kaliumjodid. Gerade durch diesen Zusatz von Kaliumjodid wird aber das ganze System prinzipiell geändert, indem neben Chlorwasserstoff Jodwasserstoff als Reaktionskomponente auftritt. Die Untersuchung von F. Krauß kann deshalb nur herangezogen werden für die Betrachtung des Systems Ruthenium(VIII)oxyd und Jodwasserstoff. Wenn man die Arbeit von F. Krauß unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, dann herrscht vollkommene Übereinstimmung mit den Arbeiten anderer Autoren, insbesondere mit der von O. Ruff und Vidic¹⁸⁾. O. Ruff und Vidic haben in einer ausgezeichneten Arbeit, die vielleicht mißverstanden worden ist, den gesamten Reaktionsmechanismus in durchsichtiger Weise geklärt. Aus den gesamten experimentellen Daten der beiden Autoren geht zunächst hervor, daß die Halogenwasserstoffe von Chlorwasserstoff bis zu Jodwasserstoff sich prinzipiell verschieden verhalten. Bei dem Umsatz von Rutheniumtetroxyd mit 9,03% Salzsäure beobachten die Autoren noch nach 80 Min. unverändertes Ruthenium(IV)chlorid. Ein experimenteller Wert, der einem dreiwertigen Ruthenium entsprechen würde, tritt in sämtlichen Messungen, die das System mit Chlorwasserstoff betreffen, nicht auf. Es erscheint deshalb unverständlich, wie diese Arbeit in ihren experimentellen Ergebnissen von F. Krauß¹⁾ wie auch von H. Remy⁴⁾ als Stütze für das Auftreten von dreiwertigem Ruthenium herangezogen werden konnte. O. Ruff und Vidic¹⁸⁾ haben bereits vollkommen klar erkannt, daß bei der Betrachtung des Systems Ruthenium-tetroxyd und Halogenwasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie ausschlaggebend ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Reduktionsvorgangs zur dreiwertigen Stufe steigt sehr rasch von Chlorwasserstoff bis zu Jodwasserstoff. Für Jodwasserstoff als Reduktionsmittel haben H. Gall und G. Lehmann¹⁹⁾ bei hoher Jodwasserstoffkonzentration so-

¹⁵⁾ H. Remy, Ztschr. prakt. Chem. (2) 101, 343 [1921].

¹⁶⁾ Die angeführten Arbeiten von Gutbier und seinen Schülern über Komplexe mit Alkalichloriden konnten nie als Beweis für die Wertigkeit des Ausgangsmaterials in Frage kommen, da der Nachweis nicht erbracht war, daß bei der Komplexbildung kein Wertigkeitswechsel stattgefunden hatte. Außerdem wies das Auftreten der unerklärlichen Isomeren bereits auf die Möglichkeit unrichtiger Deutungen hin.

¹⁷⁾ F. Krauß u. H. Küenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 136, 62 [1924].

¹⁸⁾ O. Ruff u. E. Vidic, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 136, 49 [1924].

gar ein Gleichgewicht zwischen zwei- und dreiwertigem Ruthenium angenommen. Das Auftreten von Ruthenium(IV)chlorid bei der Reaktion von Tetroxyd mit Salzsäure, wie es Ruff und Vidic bereits festgestellt haben, ist neuerdings von Jas. L. Howe¹⁹⁾ bestätigt worden, der durch Titration mit Zinn(II)-chlorid den Gehalt an Ruthenium(IV)chlorid festgelegt hat.

Nach diesen vollkommen eindeutigen Ergebnissen erscheinen die späteren Angaben von H. Remy schwer verständlich, da sie irreführend wirken. H. Remy¹⁹⁾ unterscheidet zwei Arten von Rutheniumtrichlorid, eine als „vorläufig wasserlösliches Rutheniumtrichlorid“ bezeichnete Verbindung und außerdem noch reines Rutheniumtrichlorid. Die erste Bezeichnung eines wasserlöslichen Rutheniumtrichlorids ist unrichtig, da die zugrunde liegende Substanz in der Hauptsache nach Ruff und Howe wie auch seinen eigenen Ergebnissen Ruthenium(IV)chlorid enthält. Zu der zweiten Verbindung, dem reinen Rutheniumtrichlorid, ist H. Remy¹⁹⁾ gelangt, indem er die von O. Ruff und Vidic beobachtete geringe Reduktionsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht hat, einerseits durch Temperaturerhöhung, anderseits durch Steigerung der Chlorwasserstoffkonzentration.

Als gesichert kann man annehmen, daß bei der Reaktion zwischen Ruthenium(VIII)oxyd und Chlorwasserstoff nach O. Ruff, R. Charonnat, Jas. L. Howe und neuerdings auch noch nach H. Remy das primäre Produkt der Reaktion als Ruthenium(IV)chlorid aufzufassen ist. Die Reduktion des Ruthenium(IV)chlorids zu Ruthenium(III)chlorid durch Chlorwasserstoff vollzieht sich nur mit sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeit, die sich jedoch nach H. Remy bedeutend steigern läßt, so daß als Endprodukt Ruthenium(III)chlorid auftreten kann.

F. Krauß und H. Küenthal²⁰⁾ verdanken wir eine präparativ sehr einfache Darstellungsmethode von reinem Ruthenium(III)chlorid. Crowell und Yost²¹⁾ geben zwar an, daß ein so dargestelltes Ruthenium(III)chlorid durch Ruthenium(IV)chlorid verunreinigt sei. Man kann aber diesen Umstand vollkommen umgehen, wenn man mehrere Tage im Wasserbad mit konzentrierter Salzsäure abraucht. Bei der Oxydation nach Gall und Lehmann mit Manganat liefert ein derartiges Produkt praktisch den theoretischen Manganatverbrauch für den Übergang von dreiwertigem Ruthenium in sechswertiges Ruthenium.

Auf Grund dieser Darlegungen läßt sich nach dem derzeitigen Stand der Forschung folgendes über die Bildung von Rutheniumhalogeniden sagen:

1. Bei der Reduktion von Ruthenium(VIII)oxyd durch konzentrierte Salzsäure tritt als Primärprodukt Ruthenium(IV)-chlorid auf. Das auf diese Weise erhaltene Ruthenium(IV)-chlorid wird nur mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit von Chlorwasserstoff weiter bis zu Ruthenium(III)-chlorid reduziert.

2. Nach F. Krauß und Küenthal erhält man bei genügender Chlorwasserstoffbehandlung reines Ruthenium(III)-chlorid.

3. Das Ruthenium ist in der „Blauen Lösung“ im Gegensatz zu F. Krauß zweiwertig in Übereinstimmung mit H. Gall, Jas. L. Howe, R. Crowell, denen sich neuerdings auch H. Remy angeschlossen hat.

¹⁹⁾ H. Remy u. Th. Wagner, ebenda 168, 1 [1927].

²⁰⁾ F. Krauß u. H. Küenthal, ebenda 132, 316.

Leopoldina der Schlesischen Friedrich-Wilhelm-Universität in Gegenwart des Rektors der Universität, Geheimrat Prof. Dr. Wollenberg, des Rektors der Technischen Hochschule, Prof. Dr. Gottwein, des Universitätskurator Regierungspräsident von Gröning, des Stadtrates Landsberg und des Prof. Dr. v. Auer, als Vertreter der Stadt Breslau, sowie von Vertretern der Presse. Nach einer kurzen Begrüßungsrede des ersten Vorsitzenden, Oberingenieur Dipl.-Ing. Riöpe, Charlottenburg, hielt Prof. Dr. Brugsch, Halle; die Festrede über: „Die Stellung der medizinischen Wissenschaft im Rahmen der universitas litterarum.“

Die auf mehrere Tage verteilten Plenar- und Kommissions-sitzungen hatten eine außerordentliche Fülle von Stoff zu bewältigen. Die Leitung der Verhandlungen lag in den Händen

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung des Deutschen Akademischen Assistentenverbandes.

In diesen Tagen fand in Breslau der 10. ordentliche Vertretertag des Deutschen Akademischen Assistentenverbandes, der Gesamtvertretung der wissenschaftlichen Assistenten sämtlicher Hochschulen des deutschen Sprachgebietes, statt. Fast alle Ortsgruppen und Fachgemeinschaften des Verbandes hatten dazu Vertreter entsandt. Den aus Österreich und Danzig erschienenen auslandsdeutschen Vertretern war es eine große Freude, ihren reichsdeutschen Kollegen die Grüße von der südlichen und nördlichen Ostmark zu überbringen. Die Tagung wurde eröffnet durch eine Festansprache in der Aula