

Gegeben:		Gefunden:
Durchm.	Hg	Hg
"	"	"
121	12,2	12,8
108	8,6	6,9
98,5	6,7	6,7
95	5,9	6,0
84	4,0	4,0
79	3,4	3,4
57	1,28	1,10
56	1,20	1,15
49	0,80	0,70
46	0,76	0,66

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Gegebenem und Wiedergefundenem so gut, wie es bei so kleinen Stoffmengen billigerweise erwartet werden kann, und die Abweichungen, die noch vorhanden sind, beweisen die Abwesenheit systematischer Fehler, die eine einseitige Entstellung bedingen könnten.

Die Ausführung der praktischen Analysen deckt sich vollständig mit dem hier beschriebenen Gang der Prü-

fungsversuche, da auch sie auszugehen hat von Kupfer- oder Golddrähten, die das zu messende Quecksilber in metallischer Form, etwa als Amalgam, tragen und daher mit der hier benutzten Ausgangsform ganz identisch sind.

Zusammenfassung:

1. Die bei der Bestimmung kleinster Quecksilbermengen (nach A. Stock und seinen Mitarbeitern) auftretenden Schwierigkeiten werden beschrieben, und es wird gezeigt, wie diese durch Änderung der Arbeitsbedingungen zu vermeiden sind. Die Auflösung des Quecksilbers im Chlorwasser, die mit störender Salzsäurebildung verbunden ist, wird durch trockene Chlorierung bei höherer Temperatur ersetzt. Weiter wird gezeigt, welche Fehlerquellen beim Colorimetrieren auftreten und wie sie beseitigt werden können.

2. Eine genaue Arbeitsvorschrift zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen wird gegeben und durch Testanalysen belegt. [A. 233.]

Über die Beziehungen der Darstellung des Chinhydrons zu seiner potentiometrischen Eignung.

Von Dr. M. TRÉNEL und Dr. C. BISCHOFF.

Preuß. Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 7. Februar 1929.)

Von verschiedenen Autoren ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit der „Chinhydron-Elektrode“ von der Güte des verwendeten Chinhydrons abhängig ist. Auch wir machten bei der Prüfung des destillierten Wassers die Beobachtung, daß dieses bei Verwendung eines Chinhydronpräparats von Kahlbaum pH 4,5 zeigte, und zwar nahm die saure Reaktion mit steigenden Mengen Chinhydron zu. Zur Prüfung der Frage, ob das destillierte Wasser tatsächlich so sauer reagierte, wurde dieselbe Messung unter Verwendung von umkristallisiertem Chinhydron „Kahlbaum“ wiederholt. Dieses Präparat, das nach Mitteilung von Kahlbaum aus Essigester umkristallisiert ist, zeigt eine erheblich geringere Wasserlöslichkeit als das Rohprodukt. Das mit ihm potentiometrisch*) untersuchte destillierte Wasser ergab eine Reaktionszahl pH 6,8.

Da das Chinhydron gewöhnlich durch Oxydation von Hydrochinon mittels Eisenammoniak-Alaun hergestellt wird, lag die Vermutung nahe, die Verunreinigung mit dem stark sauer reagierenden Eisenammoniak-Alaun für die saure Reaktion des Chinhydrons verantwortlich zu machen.

Das Eisen wurde durch Veraschen von je 1 g Chinhydron im Platintiegel bestimmt, und es zeigte sich, daß das sauerste Präparat den höchsten Eisengehalt hatte:

Präparat	Fe ₂ O ₃ -Gehalt g	Reaktion des destillierten Wassers
Kahlbaum Rohprodukt	0,0066	pH 4,5
Dr. Bischoff I	0,0038	pH 5,5
Dr. Bischoff II	0,0020	pH 6,3
Dr. Bischoff III	0,0010	pH 6,5
„Kahlbaum“ f. analyt. Zwecke	0,0000	pH 7,0

Um das Rohprodukt von den sauer reagierenden Ferrisalzen zu befreien, erwies sich ein siebenmaliges Auswaschen auf einer ausreichend großen Nutsche notwendig. Dann erst war das Waschwasser frei von Ferrionen. Die nähere Untersuchung ergab, daß es nicht frei war von Ferroionen, wovon wir uns durch Oxydation mit Bromwasser jedesmal überzeugen konnten. Auch die Untersuchung des ausgewaschenen Chinhydrons selbst ergab, daß es nicht möglich ist, das Chinhydron durch Auswaschen von dem bei seiner Oxydation eingeschlossenen Ferroion völlig zu befreien. Stets enthalten die Rohprodukte Eisen, das sowohl colorimetrisch-qualitativ als auch gravimetrisch-quantitativ bestimmt wurde.

Es wurde ferner der Einfluß von Konzentration, Temperatur und Art der Abkühlung auf den Eisengehalt des Chinhydrons untersucht, und die Biilmannsche Vorschrift¹⁾, wie folgende Tabelle ausweist, entsprechend variiert:

Lfd. Nr.	Abänderung der Darstellung	Fe ₂ O ₃ - Ge- halt d. Asche	Reakt. mit aq. dest. pH	Aus- beute ²⁾
1	Mit umkristallisiertem Eisenaun 7mal ausgewaschen, im übrigen nach Biilmann-Lund	0,0004	6,5	16 g
2	100 g Eisenaun in 200 ccm Wasser (anstatt 300 ccm) u. über Nacht stehen gelassen, 7mal ausgewaschen . . .	0,0012	6,1	18 g
3	Bei 50° oxydiert, 100 g Alaun in 200 ccm Wasser, über Nacht stehen gelassen	0,0008	6,1	17 g
4	Wie vorher, in 300 ccm Wasser	0,0008	6,3	15,5 g
5	Wie vorher, in 400 ccm Wasser	0,0006	6,5	12 g
6	Wie vorher, in 250 ccm Wasser, sofort abgekühlt unter Rühren und anschliessend abgesaugt, Kristalle fallen sehr fein aus	0,0006	6,5	18 g

¹⁾ E. Biilmann u. Lund, Ann. Chim., 9. Serie, XV., 339 [1921].

²⁾ Biilmann u. Lund (loc. cit.) geben 15–16 g an (dreibis viermal ausgewaschen).

*) M. Trénel: „Über eine einfache Vorrichtung für elektrochemische Potentialmessung“, Ztschr. Elektrochem. 1924, S. 544.

Es zeigt sich also, daß die Ausbeuten von der Konzentration der Eisenalaunlösung abhängen, und daß eine Herabsetzung der Temperatur die Ausbeuten nicht verschlechtert. Wir sind mit der Reaktionstemperatur deshalb heruntergegangen, weil wir stets beobachteten, daß bei höherer Temperatur schwerlösliche basische Ferrisalze ausfielen, wenn man die Eisenlösung zu lange im Wasserbad beließ. Das Über-Nacht-Stehenlassen hat die Ausbeuten nicht verbessert; es wirkt im Gegenteil eher ungünstig, weil die dadurch bedingten größeren Kristalle mehr Ferroeisen einschließen.

Die Nachrechnung der zur Oxydation notwendigen Mengen Eisenalaun ergab, daß theoretisch rund 109,5 g Eisenalaun notwendig sind, um 25 g Hydrochinon zu Chinhydron zu oxydieren. Tatsächlich gelang es, durch Anwendung von 115 g Eisenalaun die Ausbeute weiter auf 21 g, also im ganzen um 40% zu erhöhen. Der gravimetrisch bestimmte Eisengehalt betrug 0,0008 g, und das destillierte Wasser ergab mit diesem Präparat pH 7,2³⁾.

Da das aus Essigester umkristallisierte Produkt mit Wasser schwer benetzbar und darum schwerer löslich ist, wurde die Umkristallisation aus Wasser vorgezogen. 18,6 g Chinhydron wurden in 500 g Wasser von 80° unter Rühren gelöst, und daraus durch Abkühlung auf 0°

³⁾ Dieses destillierte Wasser entstammte einer anderen Lieferung als das früher untersuchte.

13,7 g reines Produkt wiedergewonnen. Das Filtrat war frei von Ferri-Ionen, nicht dagegen frei von Ferroionen, wie zu erwarten war.

Die Untersuchung bestätigt, daß es für potentiometrische Zwecke nicht unbedingt notwendig ist, das Chinhydron umzukristallisieren. Die Vorschrift von Biilmann ist als durchaus einwandfrei zu bezeichnen, sofern beachtet wird, die Eisenalaunlösung nicht über 60° und nicht länger als nötig zu erhitzen, und sofern das Rohprodukt sorgfältig vom Ferrisalz befreit wird. Durch Erhöhung der Konzentration läßt sich die Ausbeute trotz der Auswaschungsverluste erheblich verbessern.

Zur Verbesserung der Ausbeuten sind wir auf folgende Vorschrift abgekommen:

Man löst 115 g „Eisenammoniak-Alaun“ in 230 ccm Wasser von 50° im Wasserbad auf und gießt diese Lösung unter Umrühren in eine 60° warme Lösung von 25 g Hydrochinon in 100 ccm Wasser.

Man stellt das Reaktionsgefäß unter Rühren zuerst in kaltes Wasser, dann in Eis und saugt das feinkristalline Chinhydron auf einer geräumigen Nutsche ab. Nach dem siebenmaligen sorgfältigen Auswaschen bis zum Verschwinden der Ferri-Ionen im Waschwasser wird das Produkt zwischen Fließpapier getrocknet. Ausbeute 21 g trotz der starken Auswaschungsverluste.

[A. 24.]

Zur Chemie des Ruthens.

Von Prof. Dr. H. Remy, Hamburg.

Unter obiger Überschrift hat vor kurzem F. Krauß¹⁾ in dieser Zeitschrift einen Bericht über den derzeitigen Stand einiger umstrittener Fragen aus dem Gebiete der Ruthenchemie gebracht. Durch Kombination der Ergebnisse der verschiedenen Forscher hat er eine Klärung und Lösung dieser Probleme zu erbringen gesucht. Das Referat von Krauß stützt sich auf eine gründliche Kenntnis der Literatur und auf durch eigene Arbeiten auf den in Frage kommenden Gebieten gewonnene Erfahrungen über die den betreffenden Problemen innewohnenden Schwierigkeiten. Auch verdient die Mühe Anerkennung, die sich der Verfasser gegeben hat, die Ergebnisse der verschiedenen Forscher objektiv zur Darstellung zu bringen und die scheinbaren Widersprüche zu beseitigen.

Unter der gleichen Überschrift ist dann ein Aufsatz von H. Gall erschienen²⁾, der im Untertitel eigentümlicherweise als „Erwiderung“ auf die Ausführungen von Krauß bezeichnet wird. Um diese Gallsche „Erwiderung“ zu charakterisieren, genügt es, einen Satz derselben herauszugreifen und kritisch zu beleuchten. Es handelt sich dabei um die Frage nach der Wertigkeit des Ruthens in der durch Reduktion von dessen Chlorid erhältlichen blauen Lösung. Gall schreibt: „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.“

Erstens trifft die Behauptung, Remy hätte die Frage nach der Wertigkeit „offen gelassen“, nicht zu; denn Remy schrieb in der in Rede stehenden Arbeit⁴⁾: „Die Versuche beweisen, daß in der blauen Lösung das Ruthenium im wesentlichen im zweiwertigen Zustand vorliegt“, und Howe⁵⁾ hat aus den Versuchen Remy's den gleichen Schluß gezogen, indem er schreibt: „Remy has investigated the reduction of ruthenium trichloride

by titrating its solution with sodium amalgam, and his results indicate that the ruthenium in the blue solution is present in bivalent form . . .“ — Zweitens ist es unzutreffend, daß Gall und Lehmann „durch Messung des Wasserstoffverbrauchs bei der katalytischen Hydrierung . . . die Zweiwertigkeit des Rutheniums sichergestellt“ haben. Von mehr als einer Seite⁶⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß die Versuche von Gall und Lehmann, da bei ihnen stets ein Verbrauch von mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff für die Reduktion beobachtet wurde, die Zweiwertigkeit des Ruthens in der reduzierten Lösung nicht sicherstellen. — Drittens haben Gall und Lehmann niemals eine experimentelle Unterlage für ihre Behauptung gegeben, daß sie die „reine Substanz RuCl₂“ „isoliert“ haben. Sie haben lediglich das Verhältnis Ru:Cl in ihrer Substanz bestimmt und es annähernd gleich 1:2 gefunden, was weder für die Reinheit des Präparats noch für die Wertigkeit des Ruthens darin etwas besagt⁷⁾.

Derartige unzutreffende Wiedergaben finden sich zahlreich in der Gallschen „Erwiderung“. Hinzu treten zahlreiche Schiefheiten der Darstellung. So liest man gleich im Anschluß an den oben zitierten Satz: „Remy⁸⁾ (hat) . . . die Einwertigkeit zugrunde gelegt.“ In Wirklichkeit hat Remy die Einwertigkeit des Reduktionsprodukts erschlossen, indem er die Dreiwertigkeit seines Ausgangsprodukts zugrunde legte. Ferner ist die Arbeit von Zintl⁹⁾ nicht, wie Gall angibt, durch die Veröffentlichung von Crowell und Yost¹⁰⁾ „gegenstandslos geworden“, und J. L. Howe¹¹⁾ hat nicht „dagegen Stellung genommen“, sondern Howe hat der Arbeit von Zintl eine andere Grundlage gegeben, indem er aus seinen eigenen Versuchen die Vierwertigkeit der Ausgangslösung Zintls ableitete, usw.

Die von Krauß am Schluß seines Aufsatzes versuchte Lösung des Fragenkomplexes durch die Annahme, daß das Ruthen in der blauen Lösung ein- und in der hellgelb-

⁶⁾ H. Remy u. Th. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 493 [1927]. E. Zintl u. Ph. Zaimis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 842 [1927].

⁷⁾ Bekanntlich neigt das Ruthen sehr zur Bildung basischer Chloride.

⁸⁾ H. Remy u. Th. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 493 [1927]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 1 [1928].

⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 842 [1927].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 374 [1928].

¹¹⁾ Ebenda 49, 2381 [1927].

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 413 [1928].

²⁾ Ebenda 41, 1070 [1928].

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2856 [1926].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 113, 229 [1920].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 335 [1924].