

Es zeigt sich also, daß die Ausbeuten von der Konzentration der Eisenaunlösung 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 Eisenaun ergab, daß theoretisch rund 109,5 g Eisenaun notwendig sind, um 25 g Hydrochinon zu Chinhydron zu oxydieren. Tatsächlich gelang es, durch Anwendung von 115 g Eisenaun 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 7,2<sup>3)</sup>.

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°

<sup>3)</sup> 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 Biilman<sup>1)</sup> ist als durchaus einwandfrei zu bezeichnen, sofern beachtet wird, die Eisenaunlösung 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. Krauß<sup>1)</sup> 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 erschienen<sup>2)</sup>, 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. Lehmann<sup>3)</sup> durch Messung des Wasserstoffverbrauchs bei der katalytischen Hydrierung und Isolierung der reinen Substanz RuCl<sub>2</sub> 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 Arbeit<sup>4)</sup>: „Die Versuche beweisen, daß in der blauen Lösung das Ruthenium im wesentlichen im zweiwertigen Zustand vorliegt“, und Howe<sup>5)</sup> 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 Seite<sup>6)</sup> 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 RuCl<sub>2</sub>“ „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 besagt<sup>7)</sup>.

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: „Remy<sup>8)</sup> (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 Zintl<sup>9)</sup> nicht, wie Gall angibt, durch die Veröffentlichung von Crowell und Yost<sup>10)</sup> „gegenstandslos geworden“, und J. L. Howe<sup>11)</sup> 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-

<sup>1)</sup> H. Remy u. Th. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 493 [1927]. E. Zintl u. Ph. Zaimis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 842 [1927].

<sup>2)</sup> Bekanntlich neigt das Ruthen sehr zur Bildung basischer Chloride.

<sup>3)</sup> H. Remy u. Th. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 493 [1927]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 1 [1928].

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 842 [1927].

<sup>10)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 50, 374 [1928].

<sup>11)</sup> Ebenda 49, 2381 [1927].

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 413 [1928].

<sup>2)</sup> Ebenda 41, 1070 [1928].

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2856 [1926].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 113, 229 [1920].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 335 [1924].

braunen Lösung zweiwertig sei, hat sich zwar nicht bestätigt. In einer — aber erst nach der Veröffentlichung von Krauß erschienenen — Arbeit von Remy und Lührs<sup>12)</sup> ist der Nachweis geführt worden, daß das Ruthen in der blauen Lösung zweiwertig ist. Die hellgelbbraune Lösung ist hiernach keine andere als die der lange bekannten Howeschen „Aquosalze“ (mit dreiwertigem Ruthen). Zu der Zeit jedoch, als der Kraußsche Aufsatz erschien, war die von Krauß versuchte Lösung der Fragen durchaus diskutabel.

Die Zweiwertigkeit des Ruthens in den blauen Lösungen ist, bevor Remy und Lührs<sup>12)</sup> sie sicherstellten, schon von einer größeren Anzahl von Forschern behauptet und mit Gründen belegt worden<sup>13)</sup>. Weit überzeugendere Belege dafür als Gall hat bereits 1924 Howe<sup>14)</sup> beigebracht. Es geht daher keinesfalls an, daß Gall seinen Namen demjenigen Howes voranstellt<sup>15)</sup>.

Den drei zusammenfassenden Schlußsätzen Galls stelle ich folgende wesentlich davon abweichenden Sätze gegenüber:

1. Bei der Reduktion von Ruthentetroxyd durch konzentrierte Salzsäure tritt als Primärprodukt  $\text{RuO}_2\text{Cl}_2$  auf (Howe<sup>16)</sup>). Durch überschüssige Salzsäure wird dieses schnell weiter reduziert zu  $\text{RuCl}_4$  (Krauß<sup>17)</sup>, Ruff<sup>18)</sup>). Letzteres wird, auch in konzentrierter salzsaurer Lösung, allmählich hydrolytisch gespalten, unter Bildung von  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$  (Charonnat<sup>19)</sup>, Howe<sup>20)</sup>, Remy<sup>21)</sup>). Unter bestimmten Bedingungen kann es aber auch, solange die Hydrolyse noch nicht eingetreten ist, in  $\text{RuCl}_3$  und Chlor zerfallen<sup>22)</sup>.

2. Beim Arbeiten nach Krauß und Kükenenthal<sup>23)</sup> erhält man im allgemeinen Gemische von (chloriden und Hydroxychloriden des drei- und vierwertigen Ruthens. Es ist wahrscheinlich nicht möglich, diese Präparate durch Abbrauchen mit Salzsäure in reines Ruthen(III)-chlorid überzuführen.

3. Das Ruthen in der durch Reduktion der Chlorid- bzw. Hydroxychloridlösung erhältlichen blauen Lösung ist zweiwertig. Dies wurde 1928 durch Remy und Lührs sicher gestellt, nachdem es bereits von verschiedenen anderen Forschern behauptet und besonders von Howe wahrscheinlich gemacht worden war.

## Erwiderung

von Priv.-Doz. Dr. H. Gall, München.

Die vorstehende Mitteilung von H. Remy „Zur Chemie des Rutheniums“ veranlaßt mich, noch einmal Stellung zu nehmen, zumal H. Remy mir unrichtige Behauptungen in den Mund legt.

Um diese Mitteilung von H. Remy verstehen zu können, sei darauf hingewiesen, daß H. Gall und G. Lehmann<sup>1)</sup> 1926 zum erstenmal, gestützt auf umfangreiches Beweismaterial, die Zweiwertigkeit des Rutheniums in den blauen Lösungen seiner Halogenide vertreten hatten, H. Remy<sup>2)</sup> hatte dagegen 1927 die Einwertigkeit behauptet, sah sich dann aber 1928<sup>3)</sup> veranlaßt, die Zweiwertigkeit des Rutheniums in der blauen Lösung zu bestätigen. Aus diesen Tatsachen ist das Vorgehen von H. Remy erklärlich. Ich

werde mich deshalb darauf beschränken, nur einige Punkte der Remyschen Darstellung näher zu beleuchten.

Von der Arbeit Remys<sup>4)</sup> „Zur Frage nach der Existenz von Verbindungen des zweiwertigen Rutheniums“ habe ich behauptet, daß Remy die Frage nach der Wertigkeit des Rutheniums in der „blauen Lösung offengelassen“ habe. Diese Äußerung von mir soll nach Remy nicht zutreffen. Als Beweis meiner Behauptung zitiere ich folgende Stellen aus der in Frage stehenden Arbeit: 1. Seite 247, Zeile 15: „Daß das zunächst sich bildende Ruthenochlorid [Ruthen(II)chlorid; d. Verf.] ganz oder nahezu farblos ist.“ 2. Seite 247, Zeile 18: „Erst nachdem der zur Reduktion des Rutheniums zum Rutheno-ion benötigte Wasserstoff verbraucht ist, tritt unvermittelt der Farbumschlag in Blau ein, der nur durch das plötzliche Auftreten einer neuen Verbindung zu erklären ist. Man könnte hierbei an das Entstehen einer Verbindung einwertigen Rutheniums denken.“ 3. Seite 252, Zeile 18: „Die im Augenblick der vollständigen Reduktion des dreiwertigen Rutheniums zum zweiwertigen auftretende Blaufärbung hängt vielleicht mit der Bildung des einwertigen Rutheniums zusammen.“ In einigen Zeilen Abstand kommt dann der von Remy oben zitierte Satz. Die Frage, mit der ich mich beschäftigt hatte, war eindeutig nach der Wertigkeit des Rutheniums in den blauen Lösungen seiner Halogenide gerichtet. Wenn nun ein Autor schreibt, der eine Wertigkeitsfrage beantworten will, in der blauen Lösung ist vielleicht einwertiges Ruthenium, das zweiwertige Ruthenium ist farblos oder nahezu farblos und schließlich in der auf einmal blauen Lösung im wesentlichen zweiwertig, so scheint es, daß Remy sich damals über die Wertigkeit des Rutheniums in der blauen Lösung überhaupt nicht im klaren war.

Die weiteren angeblich unzutreffenden Behauptungen meinerseits, die Remy noch anführt, sind eigene Ansichten der beiden ehemaligen Vertreter der Einwertigkeit, denen ich nur noch einmal kurz das Tatsachenmaterial gegenüberstelle:

H. Gall und G. Lehmann<sup>1)</sup> haben nicht nur das Ruthenium(III)chlorid der katalytischen Reduktion unterworfen, sondern auch das Ruthenium(III)bromid, dessen definierte Wertigkeitsstufe wohl auch Remy nach den Untersuchungen von O. Ruff und E. Vidic<sup>5)</sup> nicht anzweifeln dürfte; Wasserstoffverbrauch, Atomverhältnis und weiterhin Amalgamtitationen und Oxydationsreaktionen haben wir zur Stütze der Wertigkeitsfrage herangezogen. Alle Werte ergaben stets die Zweiwertigkeit des Rutheniums, woraus sich von selbst die Unhaltbarkeit der Remyschen Darstellung ergibt. In schärfster Weise muß ich gegen den Satz von Remy Einspruch erheben: „Derartige unzutreffende Wiedergaben finden sich zahlreich in der Gallschen Erwiderung“, da er eine unbewiesene Behauptung darstellt, die die Grenzen einer sachlichen Polemik weit überschreitet.

Zu den angeblichen „Schiefheiten“ meiner Darstellung habe ich folgendes zu bemerken: Wenn H. Remy der Ausdruck „H. Remy hat die Einwertigkeit zugrunde gelegt“ unsympathisch ist, so bin ich jederzeit bereit, zu schreiben, H. Remy hat die Einwertigkeit „erschlossen“, da es ja doch tatsächlich zweiwertig ist. Geradezu widersinnig wirkt der Satz von Remy, der sich nur aus einer extrem subjektiven Auffassung verstehen läßt, wenn er schreibt: „Weit überzeugendere Beweise als Gall hat bereits Howe beigebracht.“ Howe<sup>6)</sup>, dessen Arbeiten ich sehr hoch schätze, beschreibt das Ruthenium(II)chlorid als unlösliche braune Substanz, aus der er durch Reduktion mit Alkohol eine blaue Substanz isolieren konnte, deren Atomverhältnis einen Wert von  $\text{Ru}:\text{Cl} = 1:2$  ergab, also einzig und allein eine Atomverhältnisbestimmung. Gerade Remy schreibt nun in dem obigen Artikel, „daß ein Atomverhältnis weder für die Reinheit des Präparates noch für die Wertigkeit des Ruthens darin etwas besagt“, eine Auffassung, der ich jederzeit beitreten kann, solange sich die Wertigkeitsbestimmung nur auf das Atomverhältnis stützt, was aber bei den Arbeiten von Gall und Lehmann nie der Fall war. Wenn nun trotzdem Remy die Ansicht vertritt, daß der Beweis von Howe überzeugender sei als der von mir, so kann man nur annehmen, daß es nach

<sup>12)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 917 [1928].

<sup>13)</sup> Zitate siehe bei Krauß, a. a. O.

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 335 [1924].

<sup>15)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 1070 [1928]. In gleicher Weise übrigens auch in den Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1573 [1928].

<sup>16)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 23, 775 [1901].

<sup>17)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 117, 111 [1921].

<sup>18)</sup> Ebenda 136, 49 [1924].

<sup>19)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1271 [1925].

<sup>20)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2381 [1927].

<sup>21)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 917 [1928].

<sup>22)</sup> Unter welchen Bedingungen dieser Zerfall stattfindet, wird durch Versuche klargestellt, über die in einer in Druck befindlichen Arbeit von Remy und Lührs in den Ber. Dtsch. chem. Ges. berichtet wird.

<sup>23)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 316 [1924].

<sup>1)</sup> H. Gall u. G. Lehmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2856 [1926]; vgl. ebenda 60, 2491 [1927]; 61, 1573 [1928].

<sup>2)</sup> H. Remy u. Th. Wagner, ebenda 60, 493 [1927].

<sup>3)</sup> H. Remy u. A. Lührs, ebenda 61, 917 [1928].

<sup>4)</sup> H. Remy, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 113 [1920].

<sup>5)</sup> O. Ruff u. E. Vidic, ebenda 136, 49 [1924].

<sup>6)</sup> J. L. Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 335 [1924].