

brauenen Lösung zweiwertig sei, hat sich zwar nicht bestätigt. In einer — aber erst nach der Veröffentlichung von Krauß erschienenen — Arbeit von Remy und Lührs¹²⁾ 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 „Aqosalze“ (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 Lührs¹²⁾ sie sicherstellten, schon von einer größeren Anzahl von Forschern behauptet und mit Gründen belegt worden¹³⁾. Weit überzeugendere Belege dafür als Gall hat bereits 1924 Howe¹⁴⁾ beigebracht. Es geht daher keinesfalls an, daß Gall seinen Namen demjenigen Howes voranstellt¹⁵⁾.

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 RuO_2Cl_2 auf (Howe¹⁶⁾). Durch überschüssige Salzsäure wird dieses schnell weiter reduziert zu RuCl_4 (Krauß¹⁷⁾, Ruff¹⁸⁾). Letzteres wird, auch in konzentriert salzsaurer Lösung, allmählich hydrolytisch gespalten, unter Bildung von $\text{Ru(OH)}\text{Cl}_3$ (Charonnat¹⁹⁾, Howe²⁰⁾, Remy²¹⁾). Unter bestimmten Bedingungen kann es aber auch, solange die Hydrolyse noch nicht eingetreten ist, in RuCl_3 und Chlor zerfallen²²⁾.

2. Beim Arbeiten nach Krauß und Kükenthal²³⁾ erhält man im allgemeinen Gemische von Chloriden und Hydroxychloriden des drei- und vierwertigen Ruthens. Es ist wahrscheinlich nicht möglich, diese Präparate durch Abrauchen 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 sichergestellt, 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. Lehmann¹⁾ 1926 zum erstenmal, gestützt auf umfangreiches Beweismaterial, die Zweiwertigkeit des Rutheniums in den blauen Lösungen seiner Halogenide vertreten hatten. H. Remy²⁾ hatte dagegen 1927 die Einwertigkeit behauptet, sah sich dann aber 1928³⁾ veranlaßt, die Zweiwertigkeit des Rutheniums in der blauen Lösung zu bestätigen. Aus diesen Tatsachen ist das Vorgehen von H. Remy erklärlich. Ich

¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 917 [1928].

¹³⁾ Zitate siehe bei Krauß, a. o. O.

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 335 [1924].

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

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 23, 775 [1901].

¹⁷⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 117, 111 [1921].

¹⁸⁾ Ebenda 136, 49 [1924].

¹⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1271 [1925].

²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2381 [1927].

²¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 917 [1928].

²²⁾ 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.

²³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 316 [1924].

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

²⁾ H. Remy u. Th. Wagner, ebenda 60, 493 [1927].

³⁾ H. Remy u. A. Lührs, ebenda 61, 917 [1928].

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

Von der Arbeit Remy⁴⁾ „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: „Däß 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. Lehmann¹⁾ 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. Vidic⁵⁾ nicht anzweifeln dürfte; Wasserstoffverbrauch, Atomverhältnis und weiterhin Amalganitrationen 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 Gallischen Erwiderung“, da er eine unbewiesene Behauptung darstellt, die die Grenzen einer sachlichen Polemik weit überschreitet.

Zu den angeblichen „Schiefeheiten“ 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. Gerade Remy 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.“ Howe⁶⁾, 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

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

⁵⁾ O. Ruff u. E. Vidic, ebenda 136, 49 [1924].

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

Remy zwei Arten von Atomverhältnissen gibt; eines, das Gall und Lehmann bestimmen, ist nichtssagend, obwohl die Verhältnisbestimmung in diesem Fall nur ein Glied in einem umfangreichen Beweismaterial darstellt, während dem Atomverhältnis allein von anderen Autoren grundlegende Bedeutung zukommen soll.

Ich schließe hiermit meinerseits die Diskussion mit H. Remy, um so mehr, als der Umfang der Literatur über diese Frage bereits weit über den Rahmen hinausgewachsen ist, der dem Problem seiner speziellen Bedeutung entsprechend zukommen kann.

Schlußwort.

Von Prof. Dr. H. Remy, Hamburg.

Gall hat die Diskussion durch seine Bemerkungen zu dem Aufsatz von Krauß hervorgerufen. Ich habe in meinem darauf bezugnehmenden Aufsatz Mutmaßungen, Behauptungen und

Tatsachen auseinandergehalten. Die von Gall aus meiner Arbeit „Zur Frage der Existenz von Verbindungen mit zweiwertigem Ruthenium“ zitierten Sätze ergeben, aus dem Zusammenhang herausgerissen, kein richtiges Bild. — Howe hat in seiner „Ruthenium-Dichloride“ betitelten Arbeit aus dem Jahre 1924¹⁾ nicht nur den Chlor- und Ruthengehalt der blauen Lösung, sondern auch die Gesamtmenge der in Lösung gegangenen Substanz bestimmt; seine Daten liefern also die Zusammensetzung der Substanz (RuCl_2) und bedeuten nicht „einzig und allein eine Atomverhältnisbestimmung“.

Der Leser kann sich durch Vergleich der zusammenfassenden Schlüsse von Gall²⁾ und von mir³⁾ ein Urteil über den Stand unseres Wissens auf dem in Rede stehenden Gebiete der Ruthenchemie bilden.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 335 [1924].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 1071 [1928].

³⁾ Siehe oben.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

IV. Farbentagung in München

am 18. und 19. Februar 1929 in der Technischen Hochschule München.

Die Tagung wurde veranstaltet vom Polytechnischen Verein in Bayern, dem Fachausschuß für Anstrichtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure, der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe im Verein deutscher Chemiker, der deutschen Gesellschaft für rationelle Malverfahren und dem Reichsbund des deutschen Maler- und Lackiererhandwerks.

Allgemeiner Teil.

Leitung: Geh. Rat Gautsch, 1. Präsident des Polytechnischen Vereins, und Ministerialrat Dr. Ellerbeck.

Dr.-Ing. Ellerbeck, Berlin: „Bestrebungen des Fachausschusses für Anstrichtechnik.“

Der im Jahre 1926 beim Verein Deutscher Ingenieure gegründete Fachausschuß für Anstrichtechnik hat sich die Förderung der Anstrichtechnik und Werkstoffprüfung zur Aufgabe gemacht. Auch organisierte der Ausschuß eine großzügige Forschungsarbeit. Gegenwärtig sind über dreißig Einzelaufgaben, die sich auf Ölmaterialien, Cellulosematerialien und Spritztechnik beziehen, in Bearbeitung. Ferner tritt der Ausschuß durch Veröffentlichungen von Forschungsergebnissen und Abhaltung von Sprechabenden an die Öffentlichkeit. —

Direktor H. Trillisch, München: „Die bisherigen Münchener Farbentagungen und ihre Auswirkungen.“

Die voraufgehenden drei Farbentagungen hatten in den Jahren 1893, 1905 und 1922 stattgefunden. Die Auswirkung der ersten Tagung war die Errichtung einer Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule. Die zweite Tagung galt der Aufstellung von Normallisten für Anstrichmittel und die dritte der Farbtonnormierung für das Gesamtgebiet der Farben. —

Akademieprof. M. Doerner, München: „Die Sicherung des künstlerischen Farbmaterials.“

Der Künstler wünscht eine einheitliche Bezeichnung der Farbstoffe und allgemeine Durchführung der Angabe des stofflichen Inhalts. Unbefriedigend ist die Teerfarbstofffrage, da hier durch selbstgewählte Phantasienamen Verwirrung entstanden ist. Es sollten die Handelsmarken der Teerfarbstoffe allgemein als Bezeichnung gewählt werden. Der Normung steht der Kunstmaler nicht ablehnend gegenüber. Nur muß sie Vereinfachung bringen und keine Verschlechterung. —

Oberstudiendirektor O. Rückert, München: „Welche Anforderungen stellt der Baumanalhersteller an seine Werkstoffe?“

Die Forderungen des Baumanalherstellers zielen hin auf Erforschung des Verhaltens der verschiedenen Putzgründe zu den Anstrichfarben; Normung der Farbstoffe und Anstrichwerkstoffe (Bindemittel, Öle, Lacke); Einschränkung der im Handel vorkommenden Hochflut der Werkstoffe; Förderung der Maler auf dem Gebiet der Werkstoffkunde, Heranziehung von sachverständigen Meistern bei der Aufstellung von Baubeschrieben. —

Kommizienrat Dr. F. Gademann, Schweinfurt: „Die Stellung des Herstellers im Farbenwesen.“

Die Herstellung im Farbenwesen teilt sich grundlegend in a) Herstellung der Farbkörper oder Körperfarben (Weißfarben,

anorganische und organische Buntfarben, Erdfarben und Schwarzfarben) und b) Herstellung der Bindemittel (Öl, Lack, Leim, Wasserglas usw.). Für alle Gruppen gibt es Spezialwerke, welche nur wenige, und andere Werke, die viele Produkte derselben herstellen. In dieser Vielheit der Produktion wird durch die Organisation Ordnung und Überblick geschaffen. Den großen Verbraucherorganisationen stehen gegenüber neben der I. G. Farbenindustrie, die in Lithopone und anderen Artikeln große Konzerne führt, die Gruppen der Zinkweiß- und der Bleifarbenindustrie. Die chemischen Buntfarben und Erdfarben einigt der Verband deutscher Farbenfabriken. Die Normungsfrage verlangt bei Anstrichstoffen besondere Vorsicht. In Fragen der Forschung arbeiten die Hersteller mit dem Fachausschuß für Anstrichtechnik beim VDI. und der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben im VdCh. zusammen. —

Dr.-Ing. P. Nettmann, Charlottenburg: „Ingenieurbelange in der Anstrichtechnik.“

Von den Vorgängen bei der Anstrichtechnik interessiert den Ingenieur in erster Linie die Auftragsgeschwindigkeit und die Trockenzeit der Anstrichmaterialien. Diese bestimmen den Arbeitstag und das Produktionstempo. Die Entwicklung nach dieser Richtung ist durch das Spritzverfahren und die Anwendung der rasch trocknenden Nitrocelluloselacke gekennzeichnet. Weitere den Ingenieur interessierende Vorgänge sind Eigenschaften und Lebensdauer des Anstrichs, insbesondere die Technik der Oberflächenbehandlung des Rostschutzes. Ein wichtiges Gebiet ist ferner die Arbeitshygiene im Bereich der Anstrichtechnik, wie die Fragen der Farbnebel- und Staubbekämpfung. Durch Förderung von Anstrichmethoden, die möglichst unabhängig vom Wetter schnell und sicher durchgeführt werden können, lassen sich dem Volksvermögen bedeutende Werte erhalten. —

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Eibner, München: „Die wissenschaftliche Untersuchung im Farbenwesen.“

Der Wissenschaftler darf die Anstrichstoffe nicht nur analytisch und strukturchemisch behandeln, sondern er muß auch kolloidchemische und physikalisch-optische Methoden heranziehen, weil der Verbraucher die Farben nur nach letzteren Richtungen beurteilt. Welche Schwierigkeiten sich auf dem Anstrichmittelgebiet für den Chemiker ergeben, geht z. B. daraus hervor, daß technisch reine oder gar chemisch reine Farben noch lange nicht verwendungsfähig zu sein brauchen. Künstlicher Zinnober ist fast immer technisch rein und ist doch in den meisten Fällen verwendungsfähig, weil nicht genügend lichtbeständig. —

Wissenschaftlicher Teil.

Leitung:
Oberreg.-Rat Prof. Dr. E. Maäß und Direktor H. Trillisch.

Prof. Dr. E. Maäß, Abteilungsvorstand der Chem.-Techn. Reichsanstalt, Berlin: „Die technische Darstellung der Lithopone und ihre Verwendung als Anstrichstoff.“

Während für den Innenanstrich die Lithopone als das ideale Weißpigment bezeichnet werden kann, ist sie im Außenanstrich den Bleiweiß- und Zinkweißanstrichen hinsichtlich der Wetterbeständigkeit unterlegen, was zum Teil auf die mangelnde Verseifungsfähigkeit dieses Pigments mit dem Bindemittel zurückzuführen sein dürfte. Aus vergleichenden Untersuchungen über