

Tabelle 2.
Nachprüfung der Hefe auf Gärfähigkeit in Malzwürze; $t = 30^{\circ}$.

	CO ₂ in ccm nach Std.n.						
	1	2	3	4	5	6	24
1. Hefe aus Glucose-Lösung + KH ₂ PO ₄	4.0	7.7	8.0	×	×	×	8.0
2. „ „ „ „ ohne KH ₂ PO ₄	2.1	5.5	7.5	8.0	×	×	8.0
3. „ „ „ Dioxo-aceton (mono.) + KH ₂ PO ₄	2.2	6.5	8.0	×	×	×	8.0
4. „ „ „ „ (bi.) + KH ₂ PO ₄	1.6	5.3	7.6	8.0	×	×	8.0
5. „ „ „ Brenztraubensäure + KH ₂ PO ₄	0	0	0	0	0	0	0.5
6. „ „ „ „ ohne KH ₂ PO ₄	0	0	0	0	0	0	1.0

Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.

88. H. Remy und Th. Wagner: Über die Reduktion von Ruthen(III)-chlorid mit Natrium-amalgam¹⁾.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Die Frage nach dem Zustand des Ruthens in den durch Reduktion von Ruthen(III)-chlorid in salzsaurer Lösung mittels Zinks, Schwefelwasserstoffs und anderer Reduktionsmittel erhältlichen dunkelblauen Lösungen ist früher schon öfters erörtert worden. Vor einigen Jahren hat dann der eine von uns gezeigt²⁾, indem er die Reduktion in schwach salzsaurer Lösung mittels Natrium-amalgams ausführte und das Defizit an von diesem in Freiheit gesetztem Wasserstoff bestimmte, daß im Zeitpunkt des Auftretens der blauen Färbung stets ungefähr 1 Äquivalent Wasserstoff pro Ruthen(III)-Ion verbraucht ist, und daraus geschlossen, daß das Ruthen in der so erhaltenen Lösung im wesentlichen im zweiwertigen Zustande vorliegt. Gleichzeitig ergab sich aber, daß bei der „Titration auf Blau“ durchweg etwas mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff verbraucht wird. Dieser Mehrverbrauch wurde als ein „Hinweis“ auf eine weitere Reduktion des Ruthens bis zur ersten Oxydationsstufe betrachtet und die Vermutung geäußert, daß die Blaufärbung vielleicht mit der Bildung des einwertigen Ruthens zusammenhinge.

Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung galt es: 1. zu versuchen, ob sich nicht der Punkt erfassen läßt, der gerade der Umsetzung des Ruthen(III)-

¹⁾ Die vorliegende Untersuchung ist seit dem 21. Juli 1926 experimentell abgeschlossen. Es war beabsichtigt, die Veröffentlichung erst zusammen mit derjenigen einer anderen, mit der vorliegenden in engem Zusammenhang stehenden Experimentaluntersuchung herauszubringen, die sich mit der Natur der durch Behandeln von chloriertem Ruthen mit wasser-haltigem Alkohol entstehenden dunkelblauen Lösung befaßt. Das Erscheinen der gleichfalls die Reduktion von Ruthen(III)-chlorid-Lösungen behandelnden Arbeit von H. Gall und G. Lehmann, B. 59, 2856 [1926], veranlaßt uns jedoch, unsere Versuche, die die Ergebnisse der älteren Arbeit des einen von uns, auch soweit sie zu den von Gall und Lehmann aus ihren Versuchen gezogenen Schlüssen in Gegensatz stehen, voll bestätigen, ohne weiteren Verzug zu veröffentlichen.

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

chlorids mit 1 Äquivalent Wasserstoff entspricht, und 2. zu prüfen, ob die Vermutung, daß die blaue Lösung einwertiges Ruthen enthält, zutrifft. Beides ist der Fall, wie wir jetzt zeigen können.

Führt man die Reduktion des Ruthen(III)-chlorids, wie es früher geschehen war, in reichlich mit Wasser verdünnter, wenig Salzsäure enthaltender Lösung aus, so beobachtet man im Verlaufe der Reduktion zunächst eine langsam fortschreitende Aufhellung der ursprünglich dunkel rotbraunen Ruthen(III)-chlorid-Lösung; alsdann geht die Farbe in eine mehr sepia-braune über, und schließlich erfolgt ziemlich unvermittelt der Umschlag in blau.

Es zeigte sich nun, daß, wenn man die Reduktion in stärker salzsäurehaltiger Lösung vornimmt, beim Übergang von sepia Braun in blau eine grüne Zwischenfarbe erscheint, die um so deutlicher hervortritt, je stärker sauer die Lösung ist. Es ergab sich, daß im Augenblick des Eintretens der reinen Dunkelgrün-Färbung von jedem Ruthen(III)-Ion gerade 1 Äquivalent Wasserstoff verbraucht worden war, wenn man absieht von der Menge, die zu der in geringem Umfange nebenherlaufenden Weiterreduktion zu Metall verbraucht wurde. Zum Beispiel erhielten wir für eine Lösung, die 0.04635 g Ruthen in Form von Ruthen(III)-chlorid enthielt, im Mittel aus drei Titrationen einen Verbrauch von 5.12 ccm Wasserstoff (ber. für $\text{Ru}^{+++} + \text{H} = \text{Ru}^{++} + \text{H}_2$: 5.11 ccm).

Wurde nach Eintritt der reinen Grünfärbung noch weiter Amalgam hinzugefügt, so erhielt die Farbe sofort einen Stich ins Blaue, um dann alsbald in reines Dunkelblau überzugehen. Die Abscheidung von metallischem Ruthen nahm bei dem weiteren Amalgam-Zusatz zunächst nur wenig zu, obgleich auch weiterhin erhebliche Mengen Wasserstoff verbraucht wurden, und zwar, wenn man wieder von dem zur Metallabscheidung verbrauchten absieht, maximal im ganzen zwei Äquivalente pro Ruthen(III)-Ion. Dies beweist, daß das Ruthen durch weiteren Amalgam-Zusatz in den einwertigen Zustand übergeführt wurde. Während in stark saurer Lösung die Reduktion unvollständig verläuft, läßt sich in schwach saurer Lösung leicht restlose³⁾ Reduktion zum einwertigen Ruthen erzielen.

Daß das Ruthen in der zur Hälfte reduzierten Lösung zweiwertig vorliegt, daß also die Reduktion nicht unmittelbar vom dreiwertigen Ruthen zum einwertigen erfolgt, wurde früher aus dem Verlauf der Reduktion in verdünnter und schwach saurer Lösung erschlossen⁴⁾. Der Befund in den konzentrierteren und stärker sauren Lösungen stützt diese Folgerung. Man wird, wie früher ausgeführt wurde, anzunehmen haben, daß die in verdünnter und schwach salzsaurer Lösung vorwiegend vorliegenden Ruthen(II)-Ionen nicht oder nur wenig gefärbt sind⁵⁾, da sich unter diesen Versuchsbedingungen die braune Ruthen(III)-chlorid-Lösung bei der Reduktion zunächst aufhellt, um dann, nachdem der einem Äquivalent Wasserstoff entsprechende Punkt überschritten ist, die durch das einwertige Ruthen bedingte charakteristische Blaufärbung in Erscheinung treten zu lassen.

In stärker salzsäuren und konzentrierteren Lösungen wird vom Ruthen(II)-chlorid offenbar ein dunkelgrün gefärbter (schwacher)

³⁾ Natürlich abgesehen von dem Anteil, der metallisch ausfällt.

⁴⁾ H. Remy, a. a. O., S. 247.

⁵⁾ Gall und Lehmann bestreiten dies zu Unrecht, da ihnen die Abhängigkeit der Farbänderung der Lösung von der Salzsäure-Konzentration entgangen ist.

Komplex mit der Salzsäure gebildet, dessen Farbe natürlich nur dann rein hervortreten kann, wenn das stark färbende braune Ruthen(III)-chlorid völlig verschwunden und noch nicht in wesentlicher Menge die dunkelblaue Ruthen(I)-Verbindung gebildet ist, d. h. also gerade in dem Punkte, in dem ausschließlich zweiwertiges Ruthen in der Lösung vorliegt. Tatsächlich tritt denn auch, wie unsere Versuche zeigten, die reine Dunkelgrün-Färbung gerade nach Verbrauch von einem Äquivalent Wasserstoff pro Ruthen-Ion auf.

Daß die grüne Färbung einfach eine Mischfarbe aus der Ruthen(III)- und der Ruthen(I)-chlorid-Lösung ist, erscheint völlig ausgeschlossen. Auch die Annahme, daß sie auf Bildung einer Additionsverbindung zwischen Ruthen(III)-chlorid und Ruthen(I)-chlorid (oder zwischen Derivaten dieser Chloride) im Verhältnis 1 : 1 beruhen könnte, würde zur Erklärung der verschiedenen, bei den Reduktionsprozessen zu beobachtenden Erscheinungen so viele unwahrscheinliche Hilfsannahmen einzuführen nötigen, daß diese Möglichkeit wohl kaum ernstlich in Betracht kommen kann.

Auf Grund von Vorversuchen hoffen wir, daß sich Doppelsalze des Ruthen(II)-chlorids werden isolieren lassen, deren Existenz unserer Annahme, daß sich der Übergang des Ruthen(III)-chlorids in wäßriger Lösung in Ruthen(I)-chlorid auf dem Wege über das Ruthen(II)-chlorid vollzieht, eine weitere Stütze liefern würde.

Die Tatsache, daß bei den von uns ausgeführten Reduktionen der Ruthen(III)-chlorid-Lösungen die Dunkelblau-Färbung immer erst auftrat, nachdem mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff zur Reduktion des Ruthens(III) verbraucht worden war, und daß sie, wie wir deutlich beobachten konnten, mit fortschreitendem Wasserstoff-Verbrauch immer intensiver wurde bis zu dem Punkte, der stöchiometrisch dem einwertigen Ruthen entsprach, stellt es außer Frage, daß die Blaufärbung einer in den Lösungen vorliegenden Verbindung des einwertigen Ruthens zuzuschreiben ist⁶⁾.

Man hat früher und auch noch in neuerer Zeit häufig die dunkelblaue Farbe als charakteristisch für Verbindungen des zweiwertigen Ruthens betrachtet. Demgegenüber muß hervorgehoben werden, daß bisher noch keine zweifelsfrei ausschließlich zweiwertiges Ruthen enthaltende Verbindung von dunkelblauer Farbe hergestellt worden ist. Daß insbesondere Ruthen(II)-chlorid in salzsaurer wäßriger Lösung keinesfalls dunkelblaue Farbe besitzen kann, geht aus unseren Versuchen zweifelsfrei hervor.

Folgende neue Sätze lassen sich in Bezug auf die Chemie des Ruthens auf Grund unserer Untersuchung aufstellen: 1. Ruthen ist instande, 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 Natrium-amalgam und anderen Reduktionsmitteln auftretende Dunkelblau-Färbung ist auf die Bildung von Ruthen(I)-chlorid zurückzuführen.

⁶⁾ Demnach wird vermutlich auch die Blaufärbung der von Gall und Lehmann untersuchten Lösungen durch Anwesenheit von einwertigem Ruthen bedingt gewesen sein.

Beschreibung der Versuche.

Das zu den Titrationen verwendete Ruthen(III)-chlorid war aus durch Destillation im Chlorstrom gereinigtem Ruthentetroxyd durch Umsetzen mit Salzsäure, Eindampfen auf dem Wasserbade und mehrfach wiederholtes Abdampfen bis zur Sirup-Konsistenz mit konz. Salzsäure dargestellt worden. So gewonnenes Ruthenchlorid enthält, wie aus Untersuchungen verschiedener Forscher⁷⁾ übereinstimmend hervorgeht, das Ruthen ausschließlich in der dritten Oxydationsstufe. Zur Herstellung der Lösungen wurde mit Salzsäure angesäuertes Wasser benutzt, um hydrolytische Zersetzung zu vermeiden.

Die Titration mit Natrium-amalgam erfolgte in der früher von Remy⁸⁾ beschriebenen Apparatur. Auch die Arbeitsweise war die gleiche wie früher, soweit nicht anders angegeben.

In den folgenden Tabellen bezeichnet, wie früher, V_0 die bei jedem Versuch in Freiheit gesetzte und im Azotometer aufgefangene Wasserstoff-Menge. Die Menge des nach jedem Versuch im Reaktionsgefäß vorhandenen Quecksilbers findet sich in der vierten Kolumne. Aus ihr ergibt sich unter Berücksichtigung der bei den Versuchen mit reiner Salzsäure entwickelten Wasserstoff-Mengen, wieviel Wasserstoff hätte entwickelt werden müssen, wenn kein Wasserstoff bzw. Amalgam zur Reduktion der Ruthen(III)-Ionen verbraucht worden wäre. Diese Menge ist unter Φ_0 eingetragen. Die Differenz $\Phi_0 - V_0$ gibt an, wieviel Wasserstoff zur Reduktion des Ruthen(III)-chlorids verbraucht worden ist. Um zu finden, wieviel Wasserstoff zur Reduktion des Ruthens vom dreiwertigen bis zum zweiwertigen bzw. bis zum einwertigen Zustande verbraucht worden ist, muß noch die Menge Wasserstoff in Abzug gebracht werden, die zur weiteren Reduktion bis zum Metall gedient hat. Die Bestimmung des metallisch ausgeschiedenen Ruthens geschah durch Wägung des nach Abdampfen des Quecksilbers hinterbleibenden Rückstandes. Dieser wurde sowohl nach Glühen an der Luft wie nach Glühen im Wasserstoffstrom gewogen. Der Gewichtsverlust entsprach dem Übergang von RuO_2 in Ru. Die Mengen des zur Überführung des gefundenen Ruthens vom dreiwertigen Zustande in den des Metalls benötigten Wasserstoffs sind in den Tabellen unter φ_0 angegeben.

Die zur Reduktion des ursprünglich in den Lösungen vorhandenen dreiwertigen Ruthens bis zum zweiwertigen bzw. bis zum einwertigen verbrauchten Wasserstoff-Mengen erhält man, indem man von der Differenz $\Phi_0 - V_0$ noch $\frac{2}{3} \varphi_0$ bzw. $\frac{1}{3} \varphi_0$ in Abzug bringt.

Die in die Tabellen eingetragenen Gasvolumina sind alle auf Normalbedingungen umgerechnet.

1. Versuche zur Bestimmung des Endpunktes der Titration bei Reduktion des Ru(III) zu Ru(II).

In der ersten Versuchsreihe wurde unter ähnlichen Bedingungen, wie früher von Remy gearbeitet; nur wurde das Verdünnen mit Wasser vor der Titration unterlassen. In Bestätigung des damals erhaltenen Resultates zeigte sich, daß bei Titration auf Blau stets deutlich mehr Wasserstoff verbraucht wird, als dem Übergang des Ruthens vom dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand entspricht.

⁷⁾ A. Gutbier, Ztschr. anorgan. Chem. **109**, 187 [1919/20]; H. Remy, Journ. prakt. Chem. [2] **101**, 341 [1921]; F. Krauß, Ztschr. anorgan. Chem. **117**, 111 [1921], **136**, 62 [1924]; O. Ruff, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 49 [1924].

⁸⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920].

Es kam uns nun zunächst darauf an, festzustellen, ob nicht bei zweckentsprechender Abänderung der Versuchsbedingungen gerade der Punkt zu zu fassen sei, der dem Übergang des Ruthens in den zweiwertigen Zustand entspricht. Wir konnten nämlich bei den erwähnten Versuchen eine, allerdings nur ganz undeutlich und schnell vorübergehend auftretende, grünliche Zwischenfarbe vor dem Blauwerden der Lösung beobachten. Die Tatsache, daß diese früher sich nicht bemerkbar gemacht hatte und damals die Titrationen in schwächer sauren Lösungen ausgeführt worden waren, ließ uns vermuten, daß das Auftreten der Grünfärbung mit der Salzsäure-Konzentration in Zusammenhang stände. Als daher nun vor dem Titrieren reichlich die doppelte Menge konz. Salzsäure zugesetzt wurde, schob sich tatsächlich zwischen dem Übergang von Braun in Blau eine deutliche und tiefe Grünfärbung ein. Der Punkt, wo eine rein grüne Farbe der Lösung erreicht war, ließ sich unter diesen Bedingungen ziemlich scharf (im Bereich von etwa 2 Amalgam-Tropfen) einstellen.

Die folgenden Versuchsreihen (2—6) zeigten bereits, daß das Auftreten der reinen Grünfärbung mit dem Verbrauch von 1 Äquivalent Wasserstoff pro Ruthen-Ion zusammenfällt. Es wurden dabei für den Wasserstoff-Verbrauch folgende Zahlen gefunden: 5.12, 5.19; 5.36, 5.09, 5.02, 5.38; 5.20, 5.23, 5.25, 5.20; 5.13, 5.15, 5.23; 5.27, 5.20, 5.29 ccm, während sich ein Verbrauch von 5.11 ccm Wasserstoff für den Übergang des Ruthens aus dem dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand berechnete.

Bei diesen Titrationen waren die Versuchsbedingungen mannigfach variiert worden, um die günstigsten Bedingungen für eine möglichst scharfe Erfassung des Punktes, der gerade dem Verbrauch von 1 Äquivalent Wasserstoff durch 1 Ruthen(III)-Ion entspricht, zu ermitteln. Es ergab sich, daß dies die folgenden sind: 1. Die Titration muß in stark salzsaurer Lösung ausgeführt werden; 2. Als Endpunkt der Titration hat das Auftreten einer reinen (weder ins Braungelbe, noch ins Bläuliche spielenden) Dunkelgrün-Färbung zu gelten; 3. Das bei der Titration zum Metall reduzierte Ruthen ist zu bestimmen und in Rechnung zu stellen; 4. Es soll nicht zu natrium-reiches Amalgam für die Titration verwendet werden. Bei Beachtung dieser Punkte erhält man den theoretischen Wert, wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Titrationen der 7. Versuchsreihe zeigen.

Tabelle 1.

VII. Versuchsreihe. Titration auf Grün (unter Einhaltung der im Text angezeigten Bedingungen). Die vorgelegte Lösung enthielt 0.04635 g dreiwertiges Ruthen. 1 g Quecksilber entspricht 1.0865 ccm Wasserstoff.

Nr.	Inhalt des Kolbens	V ₀ ccm	Quecksilber g	Φ_0 ccm	φ_0 ccm	$\Phi_0 - \frac{2}{3} \varphi_0 - V_0$ ccm
1	Salzsäure	20.12	18.366	—	—	—
2	5 ccm RuCl ₃ -Lsg. + 7 ccm konz. Salzsäure	14.69	18.296	19.88	0.26	5.01
3	„	16.17	19.847	21.56	0.30	5.19
4	„	11.68	15.649	17.00	0.23	5.17
5	Salzsäure	27.21	25.250	—	—	—

Zum Metall reduziertes Ruthen gef. 0.8 mg (Versuch 2), 0.9 mg (Versuch 3), 0.7 mg (Versuch 4).

$\Phi_0 - \frac{2}{3} \varphi_0 - V_0$ ber. für $\text{Ru}^{+++} \rightarrow \text{Ru}^{++} = 5.11$ ccm. Gef. im Mittel 5.12 ccm.

2. Nachweis der Oxydationsstufe des Ruthens in der bei weiterer Amalgam-Einwirkung entstehenden dunkelblauen Lösung.

Tabelle 2.

VIII. Versuchsreihe. Die vorgelegte Lösung enthielt 0.04635 g dreiwertiges Ruthen. 1 g Quecksilber entspricht 0.7010 ccm Wasserstoff.

Nr.	Inhalt des Kolbens	V ₀ ccm	Queck- silber g	Φ_0 ccm	η_0 ccm	$\Phi_0 - \frac{2}{3}\eta_0 - V_0$ ccm	$\Phi_0 - \frac{1}{3}\eta_0 - V_0$ ccm
1	Salzsäure	14.46	20.359	—	—	—	—
2	5 ccm RuCl ₃ -Lsg. + 7 ccm konz. Salzsäure	9.95	21.824	15.30	0.23	5.20	—
3	„	14.74	32.277	22.63	0.33	—	7.78
4	„	18.31	38.223	26.80	0.69	—	8.26
5	„	25.48	50.423	35.35	1.32	—	9.43
6	Salzsäure	34.50	49.853	—	—	—	—

Zum Metall reduziertes Ruthen gef. 0.7 mg (Versuch 2), 1.0 mg (Versuch 3), 2.1 mg (Versuch 4), 4.0 mg (Versuch 5).

$\Phi_0 - \frac{2}{3}\eta_0 - V_0$ ber. für Ru^{III} → Ru^{II} = 5.11 ccm. $\Phi_0 - \frac{1}{3}\eta_0 - V_0$ ber. für Ru^{III} → Ru^I = 10.21 ccm.

In dieser Versuchsreihe wurde beim 2. Versuch auf Grün titriert, bei den folgenden jedoch darüber hinaus weiter Amalgam zugesetzt und zwar steigend von dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen (Versuch 3) auf etwa das 2 $\frac{1}{2}$ -fache (Versuch 5) der zur Erzielung der Reingrün-Färbung erforderlichen Menge. Die zugesetzten Amalgam-Mengen wurden während des Versuchs durch Tropfenzählen ungefähr abgeschätzt. Die genauen Werte ergaben sich wie immer aus den nach dem Versuch durch Wägung bestimmten Quecksilber-Mengen.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß das weiterhin zugesetzte Amalgam nur zu einem geringen Teil dazu verbraucht worden ist, um metallisches Ruthen aus der Lösung auszufällen. Der weitaus größere Teil ($\frac{9}{10}$ und mehr) des Amalgams, das auf das in der Lösung befindliche Ruthen eingewirkt hat, ist zur Reduktion desselben ohne Ausfällung verbraucht worden. Da früher von dem einen von uns bereits nachgewiesen worden ist, daß die durch Reduktion des Chlorids mit Amalgam erhaltene blaue Ruthen-Lösung nicht kolloider Natur ist, also kein elementares Ruthen enthalten kann, so folgt schon hieraus, daß der Mehrverbrauch an Wasserstoff bzw. Amalgam auf Reduktion des Ruthens zu einer löslichen Verbindung einer niedrigeren Wertigkeitsstufe als 2 zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist dabei, daß unter den Versuchsbedingungen der Versuchsreihe 8 der Übergang in die erste Oxydationsstufe immer schwerer stattfindet, je mehr schon darin übergeführt ist. Dies wurde durch eine weitere Versuchsreihe (9) bestätigt, bei der das 3 $\frac{1}{2}$ - bis 4-fache der zur Reduktion des Ru(III) zu Ru(II) erforderlichen Amalgam-Menge zugefügt wurde, ohne daß eine restlose Reduktion zu Ru(I) erfolgte.

Jedoch konnte leicht restlose Reduktion des Ruthens in der Lösung bis zur ersten Ladungsstufe erzielt werden, als die Salzsäure-Konzentration herabgesetzt wurde. Die unter diesen Bedingungen ausgeführten Versuche, von denen zwei Reihen in den Tabellen 3 und 4 als Beispiele angeführt sind,

lieferten für den der Reduktion des Ruthens vom dreiwertigen bis zum einwertigen Zustande entsprechenden Wasserstoff-Verbrauch den theoretischen Wert.

Tabelle 3.

X. Versuchsreihe. Die vorgelegte Lösung enthielt 0.04822 g dreiwertiges Ruthen. 1 g Quecksilber entspricht 0.6953 ccm Wasserstoff.

Nr.	Inhalt des Kolbens	V ₀ ccm	Queck- silber g	Φ_0 ccm	φ_0 ccm	Φ_0 — $\frac{1}{3}\varphi_0$ —V ₀ ccm
1	Salzsäure	16.02	22.946	—	—	—
2	5 ccm RuCl ₃ -Lsg. + 3 ccm konz. Salzsäure	39.57	73.228	50.92	2.58	10.49
3	Salzsäure	50.44	89.215	62.04	2.68	10.71
4	Salzsäure	18.35	26.496	—	—	—

Zum Metall reduziertes Ruthen gef. 7.8 mg (Versuch 2), 8.1 mg (Versuch 3).

$\Phi_0 - \frac{1}{3}\varphi_0 - V_0$ ber. für $\text{Ru}^{+++} \rightarrow \text{Ru}^+ = 10.63$ ccm. Gef. im Mittel 10.60 ccm.

Tabelle 4.

XII. Versuchsreihe. Die vorgelegte Lösung enthielt 0.04822 g dreiwertiges Ruthen. 1 g Quecksilber entspricht 0.7082 ccm Wasserstoff.

Nr.	Inhalt des Kolbens	V ₀ ccm	Queck- silber g	Φ_0 ccm	φ_0 ccm	Φ_0 — $\frac{1}{3}\varphi_0$ —V ₀ ccm
1	Salzsäure	27.27	38.387	—	—	—
2	5 ccm RuCl ₃ -Lsg. + 0.7 ccm konz. Salzsäure + 7 ccm dest. Wasser	34.73	67.111	47.53	6.05	10.78
3	5 ccm RuCl ₃ -Lsg. + 1.1 ccm konz. Salzsäure + 6 ccm dest. Wasser	35.03	66.467	47.08	4.50	10.55
4	Salzsäure	35.04	67.893	48.09	6.51	10.88
5	Salzsäure	22.65	32.078	—	—	—

Zum Metall reduziertes Ruthen gef. 18.3 mg (Versuch 2), 13.6 mg (Versuch 3), 19.7 mg (Versuch 4).

$\Phi_0 - \frac{1}{3}\varphi_0 - V_0$ ber. für $\text{Ru}^{+++} \rightarrow \text{Ru}^+ = 10.63$ ccm. Gef. im Mittel 10.74 ccm.