Über die Oxyde des Rutheniums.

Nach Versuchen von G. A. LEUCHS und H. WIESSMANN.

Mitgeteilt von A. GUTBIER.

Vor mehr als 10 Jahren habe ich in dieser Zeitschrift über eine auf meine Veranlassung hin von Herrn F. RANSOHOFF ausgeführte Experimentaluntersuchung über die Sauerstoffverbindungen des Rutheniums berichtet.¹ Da es sich im Laufe weiterer Arbeiten über Ruthenium herausstellte, daß die Befunde des Herrn F. RANSOHOFF in mancherlei Beziehung revisionsbedürftig waren, forderte ich, als ich dank einer gütigen, mir von der Jubiläumstiftung der deutschen Industrie gewährten Spende über eine genügende Menge des seltenen Metalls verfügen konnte, die Herren G. A. LEUCHS² und H. WIESSMANN³ auf, sich mit einer derartigen Neuuntersuchung zu beschäftigen. Es ist der Zweck der vorliegenden Mitteilung, über die Ergebnisse dieser in den Jahren 1908 bis 1910 angestellten Studien ganz kurz zu berichten.⁴

Überblickt man die einschlägige Literatur, so findet man, daß sich unsere Kenntnis von den Rutheniumoxyden auf Grund der von CLAUS⁵, von H. DEBRAY und A. JOLY⁶ und von A. GUTBIER und F. RANSOHOFF⁷ mitgeteilten Arbeiten⁸ wie folgt gestaltet:

¹ *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 243.

² Dissertation, Erlangen 1909.

³ Dissertation, Erlangen 1911.

⁴ Betr. aller Einzelheiten der Untersuchungen und betr. der Originalanalysenzahlen verweise ich auf die im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführten Dissertationen meiner Mitarbeiter.

⁵ *Pogg. Ann.* **65** (1845), 219; *Lieb. Ann.* **59** (1846), 236; „Beiträge zur Chemie der Platinmetalle“ (Dorpat, 1854); *Bull. acad. Pétersb.* **1** (1859), 100; **4** (1861), 473.

⁶ *Compt. rend.* **106** (1888), 328 u. 1494.

⁷ *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 243.

⁸ Vgl. auch noch E. FREMY, *Compt. rend.* **38** (1854), 1008; *Ann. chim. phys.* [3] **44** (1854), 385; H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, *Ann. chim. phys.* [3] **56** (1859), 385; *Ber.* **8** (1875), 339 und A. JOLY, *Compt. rend.* **107** (1888), 994.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 95.

Tabelle 1.

Nach CLAUß	Nach H. DEBRAY und A. JOLY	Nach A. GUTBIER und F. RANSOHOFF
RuO	—	—
Ru ₂ O ₃	—	Ru ₂ O ₃
Ru(OH) ₃	—	Ru(OH) ₃
RuO ₂	RuO ₂	RuO ₂
Ru(OH) ₄ , 3H ₂ O	—	—
—	Ru ₄ O ₉	—
—	Ru ₂ O ₅	—
—	Ru ₂ O ₅ , 2H ₂ O	—
RuO ₃	RuO ₃	RuO ₃
—	Ru ₂ O ₇	Ru ₂ O ₇
RuO ₄	RuO ₄	RuO ₄

Ein Zweifel an der Existenz der Verbindungen RuO₂, RuO₃, Ru₂O₇ und RuO₄ herrscht nach den übereinstimmenden Befunden der genannten Forscher ebensowenig, wie ein Zweifel an der Nichtexistenz des Oxydes RuO. Anders verhält es sich aber mit den übrigen Verbindungen, und deshalb ist ihr Studium von neuem aufgenommen worden.

Die Versuche wurden mit chemisch reinem, von W. C. Heraeus-Hanau gelieferten Ruthenium angestellt, das man in bereits beschriebener¹ Weise in die weiter unten angeführten Verbindungen verwandelte.

Wir berichten zunächst über diejenigen Produkte, welche wir bei der

Reduktion von Rutheniumtetroxyd mittels Alkohol

erhalten haben. Nach CLAUß entsteht hierbei Ru(OH)₃, nach H. DEBRAY und A. JOLY dagegen bildet sich Ru₂O₅, 2H₂O.

Man muß bei dieser Reduktion große Vorsicht walten lassen. Chlorfreies, trockenes Rutheniumtetroxyd² reagiert selbst in geringsten Spuren auch mit stark verdünntem Alkohol unter heftigsten Explosionserscheinungen, und konzentrierte wässrige Lösungen des Oxyds werden durch Alkohol so lebhaft angegriffen, daß es fast immer zu kleinen Explosionen oder zur Entzündung des Reduktionsmittels und somit zu erheblichen Substanzverlusten kommt. Man verwendet daher vorteilhaft verdünnte wässrige Lösungen des chlorfreien Tetroxyds, verdünnt den Alkohol ebenfalls noch in

¹ Z. angew. Chem. 22 (1909), 487.

² Da Rutheniumtetroxyd schon bei verhältnismäßig sehr niedriger Temperatur schmilzt, kann es leicht dadurch chlorfrei erhalten werden, daß man es des öfteren mit wenig lauwarmem Wasser schüttelt und wieder erstarren läßt.

entsprechender Weise und arbeitet immer nur mit kleinen Anteilen der Flüssigkeiten.

Auf diese Weise entstehen sehr tiefdunkle Flüssigkeiten, die das Reduktionsprodukt zunächst kolloid gelöst enthalten und auf dem Wasserbade eingedunstet werden. Der Rückstand ist meist, aber nicht immer schwarz — es wurden auch dunkelbraune Präparate erhalten — und, wenn er bei der Temperatur des Wasserbades erhalten wurde, durch hervorragende hygroskopische Eigenschaften ausgezeichnet. Wir haben mehrmals beobachtet, daß diese Präparate beim Stehen an der Luft ähnlich wie Ruthenichlorid förmlich zu einem Brei zerliefen, und immer festgestellt, daß sie ohne besondere Vorichtsmaßregeln überhaupt nicht gewogen werden konnten.

Die Schwierigkeiten, die infolge dieser Eigenschaften der Reaktionsprodukte an und für sich schon bestanden, vermehrten sich noch bedeutend, als wir versuchten, die Präparate zu analysieren.

Um den Wassergehalt der Substanzen ermitteln zu können, mußten wir sie bei gewöhnlicher Temperatur zunächst trocknen, und bei diesen Versuchen erkannten wir, daß es durchaus nicht gleichgültig ist, mit welchem Trockenmittel der Exsikkator beschickt wird, denn Calciumchlorid, Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd sind von ganz verschiedenem Einflusse auf die Präparate. So verliert z. B. eine bis zur Gewichtskonstanz über Calciumchlorid getrocknete Probe noch weiter an Gewicht, wenn sie dann noch über Schwefelsäure oder über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt wird.¹

Zur Bestimmung des Wassers wurde versucht, die Substanzen im Kohlendioxydstrom schwach zu erwärmen. Verfährt man so, so findet man, daß die Präparate schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur aus dem Porzellanschiffchen heraus lebhaft verpuffen, und daß die Wandungen des Glasrohres sich mit einer dünnen schwarzen Schicht der zersprühenden und von den Wasserdämpfen mit fortgerissenen Substanz bedecken. Man suchte sich zu helfen dadurch, daß man das mit der abgewogenen Probe gefüllte Schiffchen in einem mit 2 Glasstöpseln verschließbaren Wägeröhrchen wog und dieses nach Entfernung der beiden Stopfen mit in das Glasrohr einführte und letzteres selbst noch in einen kleinen, aus Asbestplatten zusammengesetzten Ofen legte, um die Temperatur möglichst langsam steigern und längere Zeit konstant erhalten zu können. Man kam

¹ Eine gleiche Beobachtung scheinen auch H. DEBRAY und A. JOLY gemacht zu haben, da sie bei der Beschreibung des Oxyds $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von einem „je nach dem Trocknen verschiedenen Wasserwert“ sprechen.

jedoch nicht zu dem gewünschten Ziele, d. h. zu übereinstimmenden Werten für den Wassergehalt, wie wir mit einigen von Herrn G. A. LEUCHS ausgeführten, in Tabelle 2 zusammengestellten Analysenresultaten beweisen.¹

Tabelle 2.

Farbe des Reduktions- produktes	Gefunden:	
	% H ₂ O	% Ru
Schwarz	a) 36.63	48.34
	b) —	55.22
	c) 25.23	56.02
	d) 29.15	55.81
Kaffeebraun	a) —	79.90
	b) —	79.43
Schwarz	a) 20.23	57.99
	b) 20.23	66.98
	c) —	58.07
	d) —	58.62
Braunschwarz	a) 13.59	57.17
	b) 13.37	57.59

Von den Versuchen, das Wasser durch Auffangen im Calciumchloridrohre zu bestimmen, führte nur ein einziger — wohl durch Zufall — zu einem übereinstimmenden Werte. Sonst war der Gewichtsverlust, den die Präparate bei auch noch so schwachem Erhitzen im Kohlendioxydstrome erlitten, viel größer als die Menge des aufgefangenen Wassers. Ferner wurde die Tatsache festgestellt, daß die unter gleichen Bedingungen entwässerten Substanzen dann auch für den Rutheniumgehalt sehr schwankende Zahlen lieferten, wie z. B. 77.67, 78.87, 67.64, 68.14 und 89.00 %. Bei der Sorgfalt, mit welcher meine Mitarbeiter analysierten, sind diese Ergebnisse nicht anders zu erklären als damit, daß das Reduktionsprodukt nicht, wie CLAUS gefunden hat, Ru(OH)₃, sondern ein höheres, wasserhaltiges Oxyd oder ein Gemisch von solchen darstellt, das im Kohlendioxydstrome nicht allein Wasser, sondern zugleich auch, und zwar in wechselnden Mengen, Sauerstoff verliert. Von irgend-einer Übereinstimmung der einzelnen Zahlen unter sich oder eines gefundenen mit irgendeinem berechneten Werte war keine Rede.

Die Versuche führen somit zu der Erkenntnis, daß es sehr unwahrscheinlich, zum mindesten sehr zweifelhaft ist, daß bei der Reduktion von Rutheniumtetroxyd durch Alkohol überhaupt ein

¹ Zur Wasserbestimmung wurden die Proben im scharf getrockneten Kohlendioxydstrom auf höchstens 360°, zur Rutheniumbestimmung dann im Wasserstoffstrom erhitzt.

Produkt von konstanter Zusammensetzung entsteht. Sicherlich läßt ein solches sich, wenn es überhaupt gebildet werden sollte, nicht in reinem Zustande fassen. Alles spricht dagegen, daß es sich, wie CLAUS angenommen hat, um $\text{Ru}(\text{OH})_3$ handeln kann, alles spricht aber dafür, daß ein höheres Oxyd oder ein Gemisch höherer Rutheniumsauerstoffverbindungen entsteht. Keineswegs jedoch steht fest, daß das Reduktionsprodukt gerade der Zusammensetzung Ru_2O_5 , $2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, wie H. DEBRAY und A. JOLY angenommen haben. Infolge seiner Eigenschaften ist das Präparat, wie so viele andere ähnlicher Art, nicht analysenrein zu erhalten, ganz abgesehen davon, daß man nicht einmal dafür garantieren kann, ob es sich nicht schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade zersetzt. Wenn H. DEBRAY und A. JOLY angeben, daß das Reduktionsprodukt einen von dem Grade und der Art des Trocknens abhängigen Wassergehalt besitzt, so haben sie selbst schon zuerst den Beweis dafür erbracht, daß die von ihnen aufgestellte Formel nur mit Vorbehalt angenommen werden kann.

Wenn es somit auch nicht gelingt, bei der Einwirkung von Alkohol auf Rutheniumtetroxyd ein Reduktionsprodukt von konstanter, einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten, so konnte andererseits Herr H. WIESSMANN einwandfrei nachweisen, daß alle diese Präparate beim Erhitzen nicht allein im Sauerstoffstrome, sondern auch schon an der Luft in ein wohldefiniertes Oxyd, nämlich in das Dioxyd, RuO_2 , übergehen. Es genügt, das Reduktionsprodukt im Platintiegel zunächst vorsichtig zu entwässern und dann einige Zeit an der Luft zu glühen, um es in die charakteristischen dunkelblauen Kriställchen von Rutheniumdioxyd zu verwandeln. Produkte, die auf solche Weise hergestellt wurden — Präparat a) und b) wurden im Sauerstoffstrome, Präparat c) an der Luft geglüht — ergaben z. B. bei der Analyse die folgenden Resultate.

Berechnet für RuO_2 :

Gefunden:

Ru 76.07%

a) 76.59%; b) 76.31%; c) 76.45%

Reduktion von Kaliumruthenat mittels Alkohol.

Nach H. DEBRAY und A. JOLY scheidet Alkohol aus einer Lösung von Kaliumruthenat einen der Formel Ru_2O_5 , $2\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Niederschlag aus. Auf Grund der von F. RANSOHOFF ausgeführten Versuche, bei welchen vom Alkali nicht befreibare, 13.20 bis 20.61% Wasser und 60.14 bis 64.31% Ruthenium ent-

haltende Produkte gewonnen wurden, schlossen A. GUTBIER und F. RANSOHOFF, daß es sich auch bei diesen Substanzen nicht um eine einheitliche Verbindung, sondern nur um Gemenge handeln könne.

Zu den neuen Versuchen wurden verschiedene, nach den Verfahren von CLAUS und von H. DEBRAY und A. JOLY bereitete Präparate von Kaliumruthenat benutzt, deren wässrige Lösung man durch Glaswolle¹ direkt in den Alkohol einfließen ließ.² Zur Reduktion genügen einige Tropfen Alkohol, und die Reaktion verläuft, einmal eingeleitet, quantitativ. Der entstehende schwarze Niederschlag setzt sich, wenn man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt, gut ab³ und läßt sich dann auch bequem filtrieren. Das erste Filtrat ist immer schwach schwärzgelb, eine Erscheinung, die kaum auf etwas anderes als auf das Durchlaufen kolloid gelöster Teilchen des Reduktionsprodukts zurückgeführt werden kann.

Die so entstehenden Präparate sind mit Alkali ziemlich weitgehend verunreinigt und davon nur schwierig und unter keinerlei Bedingungen vollständig zu befreien.⁴ Sie wurden so gründlich als es sich erreichen ließ — bis zu 14 Tagen — ausgewaschen und teils — Präparat 1, 2 und 3 — über Calciumchlorid, teils — Präparat 4 — über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Diese Substanzen lieferten dann Herrn G. A. LEUCHS die folgenden Analysenergebnisse:

Berechnet für $\text{Ru}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$:

Ru 63.68%

H_2O 11.28%

Gefunden:

1a) 66.47%; 1b) 66.15%; 2a) 66.49%

2b) 65.79%; 3) 70.11%; 4a) 62.50%;

4b) 63.70%

1a) 17.48%; 1b) 17.03%; 2a) 17.82%;

2b) 17.63%; 3) 12.75%; 4a) 17.02%;

4b) 19.47%

Die Präparate 5, 6 und 7, welche Herr H. WIESSMANN dargestellt hat, wurden zunächst an der Luft getrocknet, dann durch Erwärmen im Kohlendioxidstrome vom Wasser befreit und mit den folgenden Resultaten analysiert.

¹ Filtrierpapier wirkt auf die Flüssigkeiten zersetzend ein.

² Um eine Zersetzung des gelösten Kaliumruthenats an der Luft zu verhindern.

³ Bei gewöhnlicher Temperatur klärt sich das Reaktionsgemisch nur sehr langsam, und die Abscheidungen sind dann schleimig und infolgedessen nur schwer filtrierbar.

⁴ Näheres über die verschiedenen Auswaschverfahren, die angewendet wurden, findet sich in den Dissertationen meiner Mitarbeiter.

Berechnet für		Gefunden:
Ru_2O_5 :	Ru_2O_3 :	
Ru 71.77%	80.91%	5) 75.81%; 6) 77.93%; 7) 89.44%

Auch hier war also von irgendeiner Übereinstimmung der einzelnen Zahlen unter sich oder eines gefundenen Wertes mit irgendeinem in Betracht kommenden berechneten keine Rede.

Die Ergebnisse dieser Versuche zwingen zu der Schlußfolgerung, welche, wie oben erwähnt wurde, A. GUTBIER und F. RANSOHOFF früher bereits gezogen haben, daß sich bei der Einwirkung von Alkohol auf Kaliumruthenatlösungen kein einheitliches Oxyd bildet, daß vielmehr auch hier, genau wie bei der Reduktion von Rutheniumtetroxyd durch Alkohol, Gemische von Rutheniumsauerstoffverbindungen entstehen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumruthenat.

CLAUS hat angegeben, daß bei der Neutralisation einer alkalischen Ruthenatlösung mittels Salpetersäure ein aus $\text{Ru}(\text{OH})_3$ bestehender Niederschlag abgeschieden werde, während H. DEBRAY und A. JOLY das Reaktionsprodukt wiederum als $\text{Ru}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$ angesprochen haben. Nach den von F. RANSOHOFF ausgeführten Versuchen läßt sich bei der Neutralisation von Kaliumruthenatlösungen durch Salpetersäure ebensowenig ein einheitlicher Stoff gewinnen, wie bei der Reduktion mittels Alkohols; die Analysenresultate schwankten für den Rutheniumgehalt zwischen 57.40 und 66.03% und für den Wassergehalt zwischen 13.60 und 24.71%. N. A. ORLOW¹ schließlich, der die Reaktion zwischen Kaliumruthenat und Salpetersäure bekanntlich zum Nachweise von Ruthenium in Platinlegierungen zu verwenden vorgeschlagen hat, glaubt, daß sich hierbei neben RuO_4 , welches entweicht, das Hydroxyd $\text{Ru}(\text{OH})_4$ abscheide, und formuliert infolgedessen diese Zersetzung durch die Gleichung:

Die Wiederholung dieser Versuche durch die Herren G. A. LEBUCHS und H. WIESSMANN führte zu den folgenden Ergebnissen.

Wenn man eine durch Glaswolle klar filtrierte wässrige Lösung von Kaliumruthenat tropfenweise mit Salpetersäure bis zur neutralen Reaktion versetzt, so entsteht unter zunächst eintretender, je nach der Konzentration der Ruthenatlösung mehr oder weniger heftig verlaufender Entwicklung von Rutheniumtetroxyd ein schwarzer

¹ Chem.-Ztg. 32 (1908), 77.

Niederschlag. Die vollständige Abscheidung dieses Produkts ist nur durch genaue Neutralisation der Ruthenatlösung zu erreichen, denn nur in diesem Falle sind die Filtrate hell und höchstens durch kolloid gelöste, mit durch das Filter gelaufene Teilchen des Reaktionsprodukts schwach farbig. Ein Überschuß von Salpetersäure ist zu vermeiden, denn Herr G. A. LEUCHS beobachtete, daß unter solchen Bedingungen ein bordeauxfarbiges Filtrat erhalten wird, das beim Eindampfen einen schmutzigrotvioletten Rückstand liefert.¹ Die unvollständige Umsetzung zwischen Kaliumruthenat und Salpetersäure schließlich bringt ebenfalls Schwierigkeiten mit sich, denn eine Trennung des Niederschlags von der Flüssigkeit kann, da die Ruthenatlösung ja schon durch das Filtrierpapier reduziert wird und eine Filtration des Reaktionsgemisches infolgedessen vollkommen ausgeschlossen ist, unter diesen Umständen nur mit Hilfe der Zentrifuge erreicht werden. Man wird sich also die Mühe nicht verdrießen lassen dürfen, die Ruthenatlösung auf das Genaueste zu neutralisieren. Das nimmt ziemlich viel Zeit in Anspruch, denn hier führt natürlich nur die Tüpfelprobe zum Ziele.

Der Niederschlag setzt sich, wenn er, wie die weiter unten genannten Präparate 1 bis 6, bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt worden ist, sehr langsam ab und läßt sich infolge seiner etwas schleimigen Beschaffenheit auf dem Filter nur ziemlich schwierig von den verunreinigenden Kaliumsalzen befreien. Die Waschwässer wurden mit Diphenylamin und Schwefelsäure, in einigen Fällen auch mit Nitron geprüft. Man trocknete die Präparate 1 bis 4 über Calciumchlorid, die übrigen über Schwefelsäure und analysierte (G. A. LEUCHS) sie mit den folgenden Resultaten:

Berechnet für			Gefunden:		
Ru(OH)_4	$\text{Ru}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$	Ru(OH)_3			
Ru 59.93%	63.68%	66.60%	1a) 71.72%	1b) 72.38%	2a) 69.81%
			2b) 70.44%	4a) 66.67%	4b) 63.03%
			5) 68.20%	6a) 62.03%	6b) 65.78%
				6c) 67.00%	
H ₂ O 21.23%	11.28%	17.70%	1a) 12.63%	1b) 11.92%	2a) 25.64%
			2b) 25.79%	4a) 17.36%	5a) 16.74%
				6a) 16.76%	

Herr H. WIESSMANN stellte fest, daß man bei der Verarbeitung des Reaktionsprodukts schneller zum Ziele kommt, wenn man das neutralisierte Reaktionsgemisch vor der Filtration noch auf dem Wasserbade erwärmt. Dann setzt sich der Niederschlag besser ab,

¹ Es scheinen also hierbei Stickoxyd enthaltende Produkte gebildet zu werden.

kann durch Dekantation gereinigt, leicht filtriert und ausgewaschen werden. Die von ihm hergestellten Präparate 7 und 8 wurden zuerst an der Luft getrocknet, dann in oben beschriebener Weise im Kohlendioxydstrome entwässert und schließlich mit den folgenden Resultaten analysiert:

Berechnet für			Gefunden:
RuO_2 :	Ru_2O_5 :	Ru_2O_3 :	
Ru 76.07 %	71.77 %	80.91 %	7) 76.27 %; 8) 78.78 %

Das Ergebnis dieser Versuche entspricht also durchaus demjenigen der übrigen Untersuchungen, denn es ist auch hier nicht gelungen, ein Reaktionsprodukt von einheitlicher Zusammensetzung zu isolieren, und alles weist darauf hin, daß auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumruthenat Gemenge verschiedener Oxyde entstehen. Jedenfalls verläuft der Prozeß bei weitem nicht in so einfacher Weise, als z. B. N. A. ORLOW angenommen hat.

Einwirkung von Alkali auf Wasserstoffruthenichlorid.

Nach CLAUS bildet sich bei der Umsetzung von Wasserstoffruthenichlorid und Alkalilauge ein Niederschlag von $\text{Ru}(\text{OH})_3$, und aus den von F. RANSOHOFF ausgeführten Versuchen konnte geschlossen werden, daß die Reaktion sich in diesem Sinne vollzieht. F. RANSOHOFF fand nämlich bei der Analyse eines allerdings noch alkalihaltigen Produkts im Mittel von zwei Bestimmungen 18.05 % Wasser und 66.41 % Ruthenium, während sich für $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 17.70 % bzw. 66.60 % berechnen.

Da ich bei gelegentlich erfolgter Wiederholung der Versuche andere Beobachtungen machte als F. RANSOHOFF, habe ich seine Befunde durch die Herren G. A. LEUCHS und H. WIESSMANN eingehend nachprüfen lassen, und hierbei wurde folgendes festgestellt.

Versetzt man eine verdünnte salzsaure Lösung von Wasserstoffruthenichlorid mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade zusammenballt und gut absetzt, so daß die über ihm stehende Flüssigkeit vollkommen klar wird. Der Niederschlag läßt sich mühelos dekantieren und filtrieren, aber, wie schon F. RANSOHOFF feststellte, auf keine Weise vom adsorbierten Alkali vollständig befreien. Versucht man, das freie Alkali dadurch zu entfernen, daß man das Präparat mit stark verdünnter Salzsäure dekantiert oder auswäscht und dann weiter mit Wasser behandelt, um die Salzsäure wieder zu entfernen, so findet man, daß auch die

Alkalichloride von dem Niederschlage äußerst hartnäckig zurückgehalten werden.

Die Präparate, welche analysiert wurden, waren folgendermaßen behandelt worden.

Präparat 1 und 2 wurden mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und mit folgenden Ergebnissen analysiert:

Berechnet für $\text{Ru}(\text{OH})_3$:		Gefunden:	
Ru	66.60 %	1a) 62.35 %; 1b) 64.57 %; 1c) 61.08 %;	
		2a) 63.41 %; 2b) 63.27 %	
H ₂ O	17.70 %	1a) 15.67 %; 1b) 24.95 %; 2a) 21.41 %	
		2b) 22.27 %	

Präparat 3 und 4 wusch man nur mit Wasser aus, und zwar 6 Tage lang. Das Waschwasser reagierte dann noch schwach mit Phenolphthalein. Getrocknet wurde über Calciumchlorid.

Berechnet für $\text{Ru}(\text{OH})_3$:		Gefunden:	
Ru	66.60 %	3a) 57.81 %; 3b) 57.29 %; 4a) 65.37 %; 4b) 65.92 %	
H ₂ O	17.70 %	3a) 17.45 %; 3b) 17.65 %; 4a) 15.31 %; 4b) 15.92 %	

Präparat 5, 6, 7 und 8 wurden mit Wasser, und zwar 6a) im ganzen 8 Tage, 6b) 10 Tage, 7 dagegen 14 Tage und 8 sogar 29 Tage lang ausgewaschen. Man trocknete 5 einige Tage, 6, 7 und 8 bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure in der Luftleere und erhielt die folgenden Analysenresultate:

Berechnet für $\text{Ru}(\text{OH})_3$:		Gefunden:	
Ru	66.60 %	5a) 62.13 %; 5b) 64.17 %; 6a) 57.68 %; 6b) 60.31 %;	
		7a) 62.76 %; 7b) 62.89 %; 8a) 69.25 %; 8b) 49.82 %	
H ₂ O	17.70 %	5a) 22.02 %; 5b) 19.26 %; 6a) 28.42 %; 6b) 37.11 %;	
		7a) 17.80 %; 7b) 17.82 %; 8a) 18.32 %; 8b) 30.55 %	

Präparat 9 wurde nur einige Male, 10 dagegen 2 1/2 Tage und 11 schließlich 25 Tage mit Wasser ausgewaschen. Alle wurden an der Luft getrocknet, im warmen Kohlendioxydstrome entwässert und analysiert.

Berechnet für Ru_2O_3 :		Gefunden:	
Ru	80.91 %	9) 77.83 %; 10) 77.21 %; 11) 83.73 %	

Überblickt man diese Ergebnisse, so erkennt man, daß hier und da zufällig wohl Produkte entstehen, welche entweder dem Wassergehalt nach — wie 3a), 3b), 7a), 7b) und 8a) — oder dem Rutheniumgehalte nach — wie 4b) — der Zusammensetzung $\text{Ru}(\text{OH})_3$ entsprechen, und F. RANSCHÖFF mag zufällig ein derartiges Präparat unter den Händen gehabt haben. Im allgemeinen jedoch ist von

einer Übereinstimmung nichts zu bemerken, so daß man in der Annahme kaum fehlgehen wird, daß auch in diesen Reaktionsprodukten Gemenge, und zwar von wasserreicheren und wasserärmeren Oxyden vorliegen, wie sie bei derartigen Umsetzungen bei anderen Metallhydroxyden schon vielfach beobachtet worden sind. Da alle diese Präparate mit Alkali verunreinigt sind und, wie verschiedentlich beobachtet wurde, nach dem Entwässern keineswegs einheitlich schwarz, sondern manchmal auch stellenweise braun sind, scheint es ausgeschlossen zu sein, auf diesem Wege zu einer reinen und einheitlichen Verbindung gelangen zu können.

Die vorliegende Experimentaluntersuchung hat somit den Beweis dafür erbracht, daß weder die Verbindung $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noch das Hydroxyd $\text{Ru}(\text{OH})_3$ nach den bisher beschriebenen Verfahren im reinen Zustande erhalten werden kann.

Stuttgart, Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1916.