

Über die Alkali-pentachloro- und -pentabromo-rutheniate.

Von A. GUTBIER, F. FALCO und TH. VOGT †.

Im Anschluß an andere Untersuchungen habe ich schon vor Jahren¹⁾ die Alkali-halogenosalze des Rutheniums durch F. FALCO und TH. VOGT † einer Neubearbeitung unterziehen lassen, um einige auf diesem Sondergebiete noch bestehende Unstimmigkeiten aufzuklären.²⁾

Aus der einschlägigen Literatur ist kurz folgendes zu erwähnen:

I. Pentachloro-rutheniate. — C. CLAUS³⁾ gewann durch Einwirkung von KCl auf die Lösung von $\text{Ru}(\text{OH})_3$ in HCl ein violett-braunes Kristallpulver, das, bei 200° im Chlorstrome getrocknet, der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$ entsprach.

Bei den Versuchen von A. MIOLATI und C. C. TAGIURI⁴⁾ schied die rotbraune Lösung des bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Ruthenium und NaCl entstehenden Produktes nach dem Erwärmen auf Zusatz von KCl einen braunvioletten Niederschlag aus, der als das wasserhaltige Chlorosalz $\text{K}_2[\text{RuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ erkannt wurde. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen die wasserfreie Verbindung $\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$ in Gestalt eines schwarzen Präparats.⁵⁾

JAS. LEWIS HOWE⁶⁾ ließ RbCl und CsCl mit Lösungen von RuO_4 oder $\text{Ru}(\text{OH})_3$ in HCl reagieren und erhielt die wasserhaltigen Chlorosalze $\text{Rb}_2[\text{RuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Er kam zu dem Schlusse,

¹⁾ Der Hauptteil dieser Untersuchung ist in den Jahren 1906—1908 von Herrn Dr. F. FALCO im Erlanger Laboratorium ausgeführt worden. Die Versuche des Herrn Dr. TH. VOGT † stammen aus dem Jahre 1912.

²⁾ Die Ammonium-pentahalogeno-rutheniate, die ich kürzlich bei anderer Gelegenheit — *Z. anorg. u. allg. Chem.* 109 (1919), 187 — besprochen habe, werden in dieser Mitteilung nicht berücksichtigt.

³⁾ *Pogg. Ann.* 65 (1845), 125; *Ann.* 59 (1846), 242. Vgl. auch H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, *Ann. chim. phys.* [3] 56 (1859), 411, und A. JOLY, *Compt. rend.* 107 (1888), 994.

⁴⁾ *Gazz. chim. ital.* 30 (1900), II, 511.

⁵⁾ Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind später durch H. B. GRAYBILL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 26 (1904), 545, bestätigt worden.

⁶⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 23 (1901), 775; 26 (1904), 543.

daß die Alkali-pentachloro-rutheniate „gewöhnlich wenigstens mit 1 Mol. H_2O “ kristallisieren.

A. GUTBIER und C. TRENNER¹⁾ dagegen gewannen bei der Einwirkung von $RbCl$ und $CsCl$ auf $H_2[RuCl_5]$ Präparate, von denen sich das Cäsiumsalz, $Cs_2[RuCl_5]$, als wasserfrei erwies. Infolgedessen wurde auch die Rubidiumverbindung, deren Analysen sowohl mit $Rb_2[RuCl_5]$ als mit $Rb_2[RuCl_5] \cdot H_2O$ in Einklang gebracht werden konnten, als wasserfrei angesprochen.

II. Pentabromo-rutheniate. — Die Bromosalze sind fast gleichzeitig von JAS. LEWIN HOWE²⁾ und von A. GUTBIER und C. TRENNER³⁾ beschrieben worden. Das Verfahren zur Bereitung der Verbindungen war gleich. Während aber JAS. LEWIN HOWE nur das Kaliumsalz $K_2[RuBr_5]$ im wasserfreien Zustande erhielt und für das Rubidium- und Cäsiumsalz die Zusammensetzung $Rb_2[RuBr_5]$, H_2O und $Cs_2[RuBr_5]$, H_2O feststellte, wurden von A. GUTBIER und C. TRENNER den Analysen nach alle drei Salze wasserfrei gewonnen.

Die neuen Versuche, zu denen die Ausgangsmaterialien, $H_2[RuCl_5]$ und $H_2[RuBr_5]$, nach schon beschriebenen Verfahren⁴⁾ bereitet wurden, ergaben folgendes.

A. Pentachloro-rutheniate. — 1. Die Herstellung von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-pentachloro-rutheniat ist im allgemeinen nicht schwierig. Die Anlagerungsverbindungen scheiden sich bei genügender Konzentration der Versuchsflüssigkeiten meist sogleich in mikrokristallinischem Zustande aus. So gewonnene Präparate sind aber nur selten unmittelbar analysenrein. Man wird daher vorziehen, mit nicht zu stark konzentrierten Ausgangslösungen⁵⁾ zu arbeiten, berechnete Mengen von $H_2[RuCl_5]$ und Alkalichlorid bis zur reichlichen Abscheidung einzuengen und die Produkte aus verdünnter HCl umzukristallisieren, bis sie sich bei der mikroskopischen Prüfung als rein erweisen.

2. Im Hinblick auf die Bemerkungen, die kürzlich⁶⁾ zu einer Mitteilung von F. MYLIUS und A. MAZZUCCHELLI⁷⁾ gemacht werden

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 166.

²⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 26 (1904), 942.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 166.

⁴⁾ *Z. angew. Chem.* 22 (1909), 487; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 109 (1919), 201.

⁵⁾ Die am meisten gebrauchte Ausgangsflüssigkeit enthielt 6,9% $H_2[RuCl_5]$
Vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 109 (1919), 202.

⁶⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 109 (1919), 187.

⁷⁾ *Z. anorg. Chem.* 89 (1914), 1.

mußten, und auf die die Hexachloro-rutheneate behandelnden Arbeiten von U. ANTONY und A. LUCCHESI¹⁾, A. MIOLATI und C. C. TAGIURI²⁾, JAS. LEWIS HOWE³⁾ und A. GUTBIER und Mitarbeitern⁴⁾ ist ein Versuch besonders zu erwähnen, den wir im experimentellen Teile beschreiben werden. Aus der unter I. 2. mitgeteilten Synthese des $K_2[RuCl_6]$, H_2O ist ersichtlich, daß $H_2[RuCl_6]$ in Gegenwart von Chlor mit Alkalichlorid nicht unter Bildung eines Hexachlorosalzes reagiert und daß im Gegensatz zu den Derivaten organischer Ammoniumverbindungen⁵⁾ bei dem Umkristallisieren eines so erhaltenen Präparats aus mit Chlor gesättigter HCl sich kein Hexachlorosalz, sondern nur wieder das Pentachloro-rutheniat gewinnen läßt. Das bedeutet einen schon früher betonten⁶⁾, sehr auffallenden Unterschied zwischen den Bildungsmöglichkeiten von anorganischen und organischen Halogenosalzen des Rutheniums.

3. Unter den von uns eingehaltenen Bedingungen ist das Kaliumsalz immer wasserhaltig gewonnen worden und entsprach der Zusammensetzung $K_2[RuCl_6]$, H_2O . Es ist luftbeständig und gibt das Wasser erst beim Erwärmen und dann unter Zersetzung der Substanz ab, denn ein Streifen von Lackmuspapier, den man über der Substanz im Trockenschranke anbringt, wird gerötet. Die Zersetzung bei der Entwässerung läßt sich dadurch mindern, daß man, dem Vorschlage von C. CLAUS⁷⁾ folgend, das Präparat im Chlorstrom schwach erwärmt.

4. Auch das Rubidiumsals wurde immer in wasserhaltiger Form von der Zusammensetzung $Rb_2[RuCl_6]$, H_2O erhalten und erwies sich als luftbeständig und von gleichen Eigenschaften wie die Kaliumverbindung. Es darf daher geschlossen werden, daß der früher beschriebene Versuch auch C. TRENNER⁸⁾ das gleiche Präparat, aber von geringerem Reinheitsgrade, geliefert hatte.

5. Verwickeltere Verhältnisse wurden beim Cäsiumsalz beobachtet, das nur einmal in Form der wasserhaltigen Verbindung $Ca_2[RuCl_6]$, H_2O gewonnen wurde. Während die Kristalle dieses

¹⁾ *Gazz. chim. ital.* **29** (1899), I, 312; II, 82.

²⁾ *Gazz. chim. ital.* **30** (1900), II, 511.

³⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **23** (1901), 775.

⁴⁾ *Ber.* **40** (1907), 690; **44** (1911), 306; *Journ. prakt. Chem.* [2] **91**(1915), 103.

⁵⁾ *Ber.* **40** (1907), 690; **44** (1911), 306; *Journ. prakt. Chem.* [2] **91**(1915), 103.

⁶⁾ *Ber.* **44** (1911), 306.

⁷⁾ *Pogg. Ann.* **65** (1845), 125.

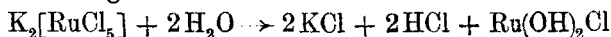
⁸⁾ *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 175.

Präparats sich als luftbeständig erwiesen, verlor eine andere, zu Pulver verriebene Substanzprobe beim Liegen an der Luft das gesamte Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wiederholte Darstellungen gaben immer unmittelbar das wasserfreie Chlorosalz $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_5]$, ohne daß es gelungen wäre, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen willkürlich die wasserhaltige oder die wasserfreie Verbindung zu erhalten wäre.

6. Zur allgemeinen Charakteristik der Chlorosalze ist folgendes noch kurz zu erwähnen.

a) Die gepulverten Substanzen sind in H_2O von gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer löslich. Die entstehenden gelben Flüssigkeiten werden bei gewöhnlicher Temperatur mit der Zeit beim Kochen schnell dunkel und zersetzen sich dann unter Abscheidung von schwarzen voluminösen Niederschlägen.

Nachdem die von C. S. LIND¹⁾ ausgeführten Bestimmungen der Leitfähigkeit des Kaliumsalzes $\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$, H_2O Werte ergeben hatten, auf Grund deren JAS. LEWIS HOWE²⁾ für den Verlauf dieser Hydrolyse die Gleichung:



entwickelt hat, habe ich durch F. FALCO ähnliche Versuche anstellen lassen. Die im experimentellen Teile mitgeteilten Messungen lieferten eine sehr weitgehende Bestätigung der Befunde von C. S. LIND und JAS. LEWIS HOWE.

b) Die Präparate werden von verdünnter HCl zu rotgelben Flüssigkeiten aufgenommen und lassen sich aus diesem Lösungsmittel umkristallisieren.

c) Verdünnte HBr liefert bei gewöhnlicher Temperatur gelbe Lösungen, die sich beim Kochen rot färben und beim Wiedererkalten purpurrot werden. So vollzieht sich also auch hier auf sehr einfache Weise der Übergang der Chlorosalze in die Bromverbindungen.

d) Starke Kalilauge ruft in den Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur schön grüne bis dunkelgrüne Färbung hervor. Beim Kochen werden solche Flüssigkeiten dunkel und undurchsichtig und scheiden dann beim Erkalten schwarze voluminöse Niederschläge ab.

B. Pentabromo-rutheniate. — 1. Die Herstellung von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-pentabromo-rutheniat war mit größeren

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904), 544.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904), 544.

Schwierigkeiten verbunden, da die unmittelbar erhaltenen Präparate sich immer als unrein erwiesen, auch wenn man von berechneten Mengen der Komponenten ausging. Meist führte nur mehrmaliges Umkristallisieren und vorsichtiges Eindunsten der Lösungen über konzentrierter H_2SO_4 in der Luftleere zu analysenreinen Substanzen.

2. Unter den von uns eingehaltenen Bedingungen wurden das Kalium- und Cäsiumsalz immer wasserfrei, also von der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{RuBr}_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{RuBr}_5]$, erhalten. Die Rubidiumverbindung dagegen lag in wasserhaltigen Kriställchen von der Formel $\text{Rb}_2[\text{RuBr}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor.

3. Die Haupteigenschaften dieser Bromosalze sind die folgenden.

a) Die gepulverten Substanzen sind in H_2O von gewöhnlicher Temperatur mit gelber bis rotbrauner Farbe löslich. Die Farbe der Flüssigkeiten schlägt bei gewöhnlicher Temperatur mit der Zeit, beim Kochen schnell nach olivengrün um, und dann bilden sich nach und nach schwarze Wolken.

Daß die Hydrolyse der Bromosalze in ähnlicher Weise sich vollzieht, wie die der Chloroverbindungen, lehren die weiter unten mitgeteilten Messungen von F. FALCO.

b) Die Präparate werden von verdünnter HBr bei gewöhnlicher Temperatur zu gelben, beim Kochen purpurrot werdenden Lösungen aufgenommen und lassen sich aus diesem Mittel umkristallisieren.

c) Verdünnte HCl bewirkt die Bildung von gelben bis braunroten Flüssigkeiten, die beim Kochen purpurrot werden.

d) Starke Kalilauge ruft in den Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur eine smaragdgrüne Färbung hervor. Beim Kochen werden solche Flüssigkeiten dunkel und undurchsichtig und scheiden dann beim Erkalten schwarze voluminöse Niederschläge ab.

Experimenteller Teil.¹⁾

A. Chlorosalze.

I. $\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$, H_2O .

1. Kristallisiert man den beim Vermischen der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur sich ausscheidenden Niederschlag aus verdünnter HCl um, so erhält man lebhaft glänzende, sehr kleine, rotbraune Oktaeder.

¹⁾ Soweit nicht anders bemerkt, dienten zu den Analysen immer die lufttrockenen Präparate.

Berechnet für			Gefunden:				
$K_2[RuCl_5]$, H_2O :	1.	2.	3.	4.	5.		
Ru	27,10	27,07	27,06	27,03	—	—	%
K	20,84	—	—	—	—	21,39	„
Cl	47,26	—	—	—	47,46	—	„
H_2O	4,80	—	—	—	—	3,10 ¹⁾	„

Das Produkt besaß, nachdem es als Pulver $\frac{3}{4}$ Jahre lang — auch während des heißen Sommers 1907 — auf Filtrierpapier unter einem Glastrichter an der Luft aufbewahrt gewesen war, noch die gleiche Zusammensetzung.

Berechnet für		Gefunden:	
$K_2[RuCl_5]$, H_2O :	1.	2.	
Ru	27,10	27,12	27,08 %
K	20,84	19,74	— „
Cl	47,26	—	46,74 „

2. Man übersättigte die Lösungen der beiden Bestandteile mit Chlor und kristallisierte den Niederschlag aus verdünnter, mit Chlor gesättigter HCl um. Auch unter diesen Versuchsbedingungen wurden die kleinen rotbraunen, glänzenden Oktaeder des Pentachlorosalzes erhalten.

Berechnet für			Gefunden:				
$K_2[RuCl_5]$, H_2O :	1.	2.	3.	4.	5.		
Ru	27,10	27,43	27,15	26,82	26,79	—	%
K	20,84	—	—	20,63	—	—	„
Cl	47,26	—	—	—	47,21	—	„
H_2O	4,80	—	—	—	—	4,12 ²⁾	„

3. Wenn die berechneten Mengen der Komponenten, in heißen Lösungen vermischt, über konzentrierter H_2SO_4 der Kristallisation überlassen werden, entstehen größere, meist zu Drusen vereinigte Kristalle. Sie werden bei der Reinigung aus verdünnter HCl bei schnellem Abkühlen in Form von winzig kleinen, rotbraunen Oktaedern (Analyse 6) wiedererhalten.

Berechnet für			Gefunden:					
$K_2[RuCl_5]$, H_2O :	1.	2.	3.	4.	5.	6.		
Ru	27,10	26,90	27,34	27,29	—	—	26,92	%
K	20,84	—	—	21,08	—	—	—	„
Cl	47,26	47,07	—	—	—	—	47,04	„
H_2O	4,80	—	—	—	5,06 ³⁾	5,46 ⁴⁾	—	„

4. Die Wiederholung des Versuches 1. lieferte kleine, braun-violette Oktaeder.

¹⁾ Bei 180°.

²⁾ Bei 275°.

³⁾ Bei 275°.

⁴⁾ Bei 275°.

Berechnet für		Gefunden:		
$K_2[RuCl_5]$, H_2O :		1.	2.	3.
Ru	27,10	27,35	27,04	— %
H_2O	4,80	—	—	3,3 ¹⁾ „

5. Ein Teil der nach 3. bereiteten größeren Kristalle wurde im Luftbade bei 125° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das entwässerte Präparat besaß die gleichen Eigenschaften wie das wasserhaltige Chlorosalz.

Berechnet für $K_2[RuCl_5]$:		Gefunden:
Ru	28,47	28,88 %
Cl	49,64	49,00 „

6. Ein Teil des nach 4. hergestellten Produktes wurde durch vorsichtiges Erwärmen im Chlorstrome entwässert. Zum Schlusse lag ein feines, violettstichig braunes Kristallpulver vor.

Berechnet für $K_2[RuCl_5]$:		Gefunden:
Ru	28,47	28,01 %
Cl	49,64	49,52 „

7. Die Änderung der molaren Leitfähigkeit mit der Zeit wurde an einem nach 3. bereiteten Präparate mit folgenden Ergebnissen bestimmt.

$v = 512; t = 25^\circ.$															
Min.: 5	15	25	35	45	55	65	80	95	110	125	155	185	215		
μ : 466	735	899,5	998	1080	1119	1144	1158	1172,5	1177	1182	1187	1197	1202		
Min.: 245	305	365	1205	1385	1565	1745	1925	2105	2645	2825	3185				
μ : 1207	1207	1212	1212	1217	1221,5	1221,5	1227	1227	1231,5	1237	1237				

Die Leitfähigkeit stieg zunächst auch während der Messungen stark an. Nach etwa 1½ Stunden färbte sich die Flüssigkeit dunkler und war nach ungefähr 4 Stunden undurchsichtig geworden.

II. $Rb_2[RuCl_5]$, H_2O .

1. Der aus den Lösungen der Bestandteile bei gewöhnlicher Temperatur entstehende Niederschlag kristallisiert aus verdünnter HCl in sehr kleinen, rotbraunen Kristallen, die unter dem Mikroskope als kurze Spieße erscheinen.

Berechnet für $Rb_2[RuCl_5]$, H_2O :		Gefunden:
Ru	21,74	21,24 %
Cl	37,89	38,40 „

2. Das gleiche Präparat wurde aus verdünnter Lösung der Komponenten beim Einengen über konzentrierter H_2SO_4 erhalten und in derselben Weise gereinigt.

¹⁾ Bei 120°.

Berechnet für $\text{Rb}_2[\text{RuCl}_5], \text{H}_2\text{O}$:

Ru 21,74

Rb 37,99

Gefunden:

22,07%

37,38 „

3. Die Änderung der molaren Leitfähigkeit mit der Zeit wurde an einem mehrmals umkristallisierten Präparate 1. bestimmt.

$$v = 512; \quad t = 25^\circ.$$

Min.:	5	15	25	35	45	55	65	75	90	105	120	135	165
μ :	512	747	918	967	1022	1057	1075	1097,5	1106,5	1120	1134,5	1149	1158
Min.:	195	225	255	285	315	375	435	495	1395	1575	1755	1935	2655
μ :	1163	1168	1173	1182	1187	1194	1197	1202	1232	1237	1257	1257	1259
Min.:	2135	3375	4095	4355	4575	4815	5535	5775	6015	6255	7695		
μ :	1259	1262	1265	1267	1272	1278	1280	1283	1283	1288	1288		

Die Leitfähigkeit nahm in der ersten Zeit während der einzelnen Messungen selbst wieder stark zu. Nach 2 Stunden war die Lösung dunkel und nach ungefähr 20 Stunden ganz undurchsichtig geworden.

III. $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_5], \text{H}_2\text{O}$.

Das wasserhaltige Salz wurde nur ein einziges Mal gewonnen.

Man hatte, wie immer, die Lösungen der Komponenten bei Zimmertemperatur vermischt und einen mikrokristallinen, rot-braunen Niederschlag erhalten, der aus verdünnter HCl in braun-violetten, schön glitzernden Nadeln kristallisierte.

Berechnet für

 $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_5], \text{H}_2\text{O}$:

Ru 18,08

Cs 47,21

Cl 31,51

 H_2O 3,20

1.

18,19

—

31,58

—

Gefunden:

2.

18,14

47,18

—

—

3.

— %

— „

— „

3,24¹⁾ „

Ein Teil dieses Präparats war in Gestalt der bei der Reinigung erhaltenen Kristalle $\frac{3}{4}$ Jahre lang auf Filtrierpapier unter Schutztrichtern an der Luft aufbewahrt worden und hatte sich dabei weder in seinen Eigenschaften noch in seiner Zusammensetzung geändert.

Berechnet für

 $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_5], \text{H}_2\text{O}$:

Ru 18,08

Cs 47,21

Cl 31,51

 H_2O 3,20

1.

18,43

—

31,16

3,65²⁾

Gefunden:

2.

18,24

47,24

—

—

3.

18,13%

— „

30,90 „

— „

¹⁾ Bei 230°.²⁾ Bei 120°.

IV. $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_5]$.

1. Das soeben beschriebene Präparat war zum größten Teile als fein verriebenes Pulver, aber sonst unter den gleichen Bedingungen wie die Kristalle $\frac{3}{4}$ Jahre lang aufbewahrt worden. Es hatte dabei, ohne sich in seinem Aussehen oder in seinen Eigenschaften geändert zu haben, den Wassergehalt vollständig eingebüßt

Berechnet für		Gefunden:		
$\text{Cs}_2[\text{RuCl}_5]$:		1.	2.	3.
Ru	18,67	18,95	18,62	19,00%
Cs	48,77	—	—	48,72 „
Cl	32,56	32,54	32,19	— „

2. Bei erneuten Versuchen, das für die Leitfähigkeitsbestimmungen benötigte Material in größerer Menge zu bereiten, verfuhr man genau nach III. Durch Umkristallisieren wurden wiederum schön glänzende, braunviolette Nadeln erhalten, die aber immer wasserfrei waren.

Berechnet für		Gefunden:			
$\text{Cs}_2[\text{RuCl}_5]$:		1.	2.	3.	4.
Ru	18,67	19,01	18,96	18,84	18,72%
Cs	48,77	—	—	49,09	— „
Cl	32,56	32,44	—	—	— „

3. Da das wasserhaltige Chlorosalz nicht wieder erhalten wurde, ist die Änderung der molaren Leitfähigkeit mit der Zeit mit Hilfe eines nach IV. 2. dargestellten, umkristallisierten Präparats bestimmt worden.

$$v = 512; \quad t = 25^\circ.$$

Min.:	5	15	25	35	45	55	65	75	90	105	120	135	165	195
μ :	430	599,5	785	938	984	1057	1120	1177	1217	1247	1257	1267	1267	1283
Min.:	225	255	375	435	615	1215	1395	1575	1695	1875	2715	2895	4695	
μ :	1285	1288	1288	1291	1291	1293	1296	1299	1299	1301	1301	1304	1304	

In der ersten Zeit stieg die Leitfähigkeit während der Messungen wieder rapid. Die Lösung wurde schon nach ungefähr 1 Stunde dunkler und trübe und war nach 8 Stunden undurchsichtig geworden.

B. Bromosalze.

V. $\text{K}_2[\text{RuBr}_5]$.

1. Man dampfte die berechneten Mengen der gelösten Bestandteile auf dem Wasserbade ein, nahm den noch feuchten Rückstand mit heißer verdünnter HBr auf und konzentrierte das Filtrat auf dem Wasserbade. Es erwies sich als vorteilhaft, die gewaschenen

Kristalle nochmals in HBr zu lösen und die Filtrate in der Luftleere über konzentrierter H_2SO_4 der Kristallisation zu überlassen.

Auf diese Weise wurden glänzende, außerordentlich kleine und kristallographisch nicht definierbare, durch tief dunkelbraunrote Farbe ausgezeichnete Kristalle gewonnen.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{K}_2[\text{RuBr}_5]$:		1.	2.
Ru	17,55	—	17,07%
Br	68,96	69,06	68,80 „

2. Ein zweites Präparat wurde aus den berechneten Mengen der gelösten Komponenten durch Einengen über konzentrierter H_2SO_4 gewonnen und bildete kleine, ebenfalls braunrote Kriställchen.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{K}_2[\text{RuBr}_5]$:		1.	2.
Ru	17,55	17,16	17,42%
K	13,49	13,04	— „
Br	68,96	—	69,23 „

3. Die Änderung der molaren Leitfähigkeit mit der Zeit wurde an dem nach 1. dargestellten Präparate ermittelt.

$$v = 512; \quad t = 25^\circ.$$

Min.:	5	15	25	35	45	55	65	75	95	110	125	140	170	200	230	260
μ :	644	825	878	901	913	925	933	941	953	958	964	970	974	986	995	1000
Min.:	290	320	380	600	1320	1560	2040	2760	4440							
μ :	1010	1020	1030	1050	1070	1100	1100	1110	1110							

Im Anfang stieg die Leitfähigkeit während der Messung sehr schnell. Die schön rotbraune Lösung wurde schon im Laufe des ersten Tages dunkler, dann olivengrün, am Ende des zweiten Tages undurchsichtig und schied schließlich einen schwarzen Niederschlag ab.

VI. $\text{Rb}_2[\text{RuBr}_5]$, H_2O .

1. Engt man die verdünnten Lösungen der Bestandteile auf dem Wasserbade ein, so bildet sich leicht eine gallertartige Masse, die man tüchtig mit 40%iger HBr durchrührt. Dann scheiden sich nach und nach sehr dunkle, winzig kleine, lichtundurchlässige Nadeln ab.

Berechnet für $\text{Rb}_2[\text{RuBr}_5]$, H_2O :		Gefunden:
Ru	14,73	14,57%
Br	57,90	57,72 „

2. Aus stärker konzentrierten Lösungen scheiden sich beim Vermischen sogleich sehr kleine dunkle Kristalle aus, die man mit Hilfe von HBr reinigt.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{Rb}_2[\text{RuBr}_5], \text{H}_2\text{O}:$		1.	2.
Ru	14,73	15,35	15,17%
Rb	24,76	25,18	—
Br	57,90	—	57,67 „

3. Die Änderung der molaren Leitfähigkeit mit der Zeit wurde mit den folgenden Ergebnissen ermittelt.

$$v = 512; \quad t = 25^\circ.$$

Min.:	5	15	25	45	55	65	80	95	125	155	185	245	305
μ :	671	1091	1283	1382	1394	1400	1411	1416	1428	1434	1440	1452	1464
Min.:	905	1025	1385	1685	2465	2825	3065	3845					
μ :	1482	1488	1494	1500	1506	1510	1512	1512					

Die Leitfähigkeit wuchs zunächst während der einzelnen Messungen wieder rapid. Die Lösung nahm verhältnismäßig schnell olivengrüne Farbe an und wurde, unter Bildung eines schwarzen wolkigen Niederschlags, gegen Ende des zweiten Tages undurchsichtig.

VII. $\text{Cs}_2[\text{RuBr}_5]$.

1. Beim Eindampfen der berechneten Mengen der gelösten Komponenten und Umkristallisieren der Abscheidung werden kleine, glänzende, tief dunkle, lichtundurchlässige Oktaeder erhalten.

Berechnet für $\text{Cs}_2[\text{RuBr}_5]$:		Gefunden:
Ru	13,26	13,29%
Br	52,10	53,29 „

2. Aus konzentrierteren Ausgangslösungen scheiden sich so gleich kleine, dunkle Kriställchen aus, die man mit Hilfe von HBr reinigt.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{Cs}_2[\text{RuBr}_5]:$		1.	2.
Ru	13,26	13,51	13,44%
Cs	34,64	34,06	—
Br	52,10	—	53,00 „

3. Zur Bestimmung der Änderung der molaren Leitfähigkeit mit der Zeit diente das nach 1. dargestellte Präparat.

$$v = 512; \quad t = 25^\circ.$$

Min.:	5	15	25	45	55	65	70	90	110	125	130	150	170	890
μ :	225	293	340	455	497	544	567	661	732	777	793	852	905	985
Min.:	1350	1700	2450	2510	2570	2630	2750	2810	2870	2990	3050			
μ :	1188	1235	1260	1272	1286	1292	1298	1321	1337	1348	1354			
Min.:	3800	3830	4070	4310	4490	5210	5390	5690	5930	6710	6950			
μ :	1446	1452	1476	1506	1518	1556	1581	1600	1646	1653	1663			
Min.:	7190	7370	8390	8750	8870	9590	10370							
μ :	1673	1680	1687	1693	1700	1714	1714							

Auch hier stieg anfangs die Leitfähigkeit während der einzelnen Messungen sehr stark. Die rote Lösung wurde am zweiten Tage etwas dunkler, am vierten Tag olivengrün und war unter Bildung schwarzer Wolken gegen Ende des sechsten Tages undurchsichtig geworden.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule, im November 1920.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1920.