

234. Erich Tiede, Max Thimann und Karl Senses: Über phosphoreszenzfähiges, durch Silicium aktiviertes Aluminiumnitrid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juni 1928.)

Die Auswertung phosphoreszenz-chemischer Ergebnisse für atom-theoretische Fragen erfordert die Ausdehnung der präparativen Versuche auf andere geeignet erscheinende Verbindungen, als die bisher zumeist studierten Sulfid-Phosphore der zweiten Gruppe. So gelang es in den letzten Jahren zu zeigen, daß Siliciumdisulfid durch Einlagerung von Kohlenstoff phosphoreszenzfähig erhalten werden kann¹⁾; ferner wurde nachgewiesen, daß Borstickstoff nur durch Kohlenstoff leuchtfähig wird²⁾.

Jetzt haben wir gefunden, daß auch phosphoreszenzfähiges Aluminiumnitrid gewonnen werden kann. In überraschender Analogie zum leuchtenden C-haltigen Bornitrid ist Aluminiumnitrid nur durch Silicium aktivierbar.

Von den bekannten Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnitrid eignen sich zur Gewinnung des neuen Phosphors nur diejenigen, die möglichst ungefärbte Präparate ergeben; auch darf die Herstellungstemperatur nicht zu hoch gewählt werden, damit das notwendige Silicium nicht durch Verdampfung verloren geht. Wir beschränken uns hier darauf, zwei verschiedene Präparationswege anzugeben, von denen der zweite unseres Wissens bisher nicht zur Darstellung von Aluminiumnitrid benutzt worden ist.

Wir übergangen hier auch alle die sattsam bekannten notwendigen Maßnahmen zur Reindarstellung der Präparate, wie sie für phosphoreszenz-chemische Arbeiten unerlässlich sind³⁾.

Beschreibung der Versuche.

In dem „Veral“, dem reinsten Aluminium des Handels, fanden wir ein geeignetes Ausgangsmaterial, nachdem wir uns durch entsprechende Versuche davon überzeugt hatten, daß es ein aussichtsloses Beginnen gewesen wäre, im Laboratorium ein reineres Aluminiummetall herzustellen. Wir konnten um so unbedenklicher für die erste Präparationsmethode von diesem von der Industrie in bemerkenswert reinem Zustande gewonnenen Material ausgehen, als wir die so erhaltenen Ergebnisse völlig auf ganz unabhängige Weise zu bestätigen vermochten. Über die Aluminiumchlorid-Ammoniak-Verbindungen, die wir selbst in reinstem Zustande herstellen konnten, fanden wir einen zweiten Weg zur Präparation des neuen Phosphors.

Die bei phosphoreszenz-chemischen Arbeiten immer so wichtige Frage des Gefäßmaterials wurde hier besonders dadurch kompliziert, daß zur definierten Herstellung der AlN-Si-Phosphore kieselensäure-freie Gefäße erforderlich wurden; dabei mußten die Darstellungs-Temperaturen bei der Umsetzung des metallischen Aluminiums im Stickstoff- bzw. Ammoniak-Strom bis zu 1300° gesteigert werden.

¹⁾ E. Tiede und M. Thimann, B. 59, 1706 [1926].

²⁾ E. Tiede und H. Tomaschek, Ztschr. anorgan. Chem. 147, 111 [1925].

³⁾ Bezüglich aller Einzelheiten vergl. die Dissertation von Karl Senses „Aluminiumnitrid und seine durch Silicium bedingte Phosphoreszenz“, Berlin 1928.

Es Rinne im Amr fähiges, des Vera zur Erre eingehen der zwe zusätze ergab sie deutlich nach Er sich ein schritten bei Dun sonders verteil bei Zuga 10% Si Phosphor bei 1300 ist ein be Phosphor Die Weise dt wir einen herstell nach Ma sie sinng Das Glasrohr spule ein gestattete einwirken schmilzt v AlCl₃, NH chlorid-A Apparatu Das in glas von 4 Porzellanro am Boden bis zur Mit Rohrmitte sind. Durc der durch Glasrohr ge bindung bei

⁴⁾ Ma

nsse: Über miniumnitrid.

se für atom-
tiven Versuche
bisher zumeist
s in den letzten
; von Kohlen-
r wurde nach-
schfähig wird²⁾.
s Aluminium-
um leuchtenden
Silicium akti-

Aluminium-
nur diejenigen,
ie Herstellungs-
rende Silicium
uns hier darauf,
r zweite unseres
nutzt worden ist.
twendigen Maß-
phosphoreszenz-

els, fanden wir
1 entsprechende
as Beginnen ge-
all herzustellen.
onsmethode von
ide gewonnenen
lig auf ganz un-
uminiumchlorid-
tande herstellen
tion des neuen

wichtige Frage
pliziert, daß zur
freie Gefäße er-
raturen bei der
zw. Ammoniak-

III [1925].

nsse „Aluminium-
228.

Es gelang schließlich, bei Verwendung eines Nickelrohres und einer Rinne aus Molybdänblech, in die das fein gefräste „Veral“ gelegt wurde, im Ammoniak-Strom im Silztstab-Ofen bei 1300° ein reines, nicht leichtfälliges, hochprozentiges Aluminiumnitrid zu gewinnen. Der Silicium-Gehalt des Verals liegt unter 0.08%. Diese Silicium-Konzentration reicht noch nicht zur Erregung von Phosphoreszenz aus. Wir werden später noch näher darauf eingehen, daß hier ein wesentlicher Unterschied zu den Sulfid-Phosphoren der zweiten Gruppe vorliegt, wo bekanntlich schon viel geringere Metallzusätze stärkste Aktivierungen bewirken können. Aus vielen Versuchen ergab sich, daß von etwa 0.5% Silicium an (bezogen auf Aluminiummetall) deutlich wahrnehmbare, bläuliche Phosphoreszenz des resultierenden AlN nach Erregung mit kurzwelligen Strahlen auftritt. Als Optimum ergab sich ein Silicium-Gehalt von 5%. Diese Grenze kann nach oben weit überschritten werden, ehe nach allmählicher Abnahme der Leuchtfähigkeit erst bei Dunkelfärbung der Nitride kein Effekt mehr zu bemerken ist. Als besonders günstig erwies sich auch die Zugabe des Siliciums in Form von fein verteilter Kieselsäure (Elmosil). In Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei Zugabe von amorphem, elementarem Silicium führte ein Gehalt von 10% SiO₂ im Ausgangs-Aluminium zu maximal leuchtenden Nitrid-Phosphoren, wenn die Präparation in einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch bei 1300° durchgeführt wurde. Zur Herstellung gut leuchtender Präparate ist ein besonderer Schmelzmittel-Zusatz im Sinne der Präparation von Sulfid-Phosphoren nicht erforderlich.

Die Resultate für Aluminiumnitrid konnten wir in wünschenswerter Weise durch eine neue Darstellungsmethode endgültig bestätigen, indem wir einen Weg fanden, auch das Ausgangsmaterial selbst vollkommen rein herzustellen. Wir knüpften hierbei an die bekannte Borsickstoff-Darstellung nach Martius-Meyer⁴⁾ über Borchlorid-Ammoniak an und übertrugen sie sinngemäß auf Aluminiumchlorid.

Das Aluminiumchlorid wurde durch Sublimation gereinigt in einem Glasrohr von 60 cm Länge, das durch eine verschiebbare elektrische Heizspule ein vielfaches Umsublimieren ohne Unterbrechung des Arbeitsganges gestattete. Auf das sublimierte, schneeweiße Produkt ließen wir Ammoniak einwirken. Die hierbei entstehende Additionsverbindung AlCl₃·6NH₃ schmilzt und verliert beim Wiedererwärmen Ammoniak. Man erhält schließlich AlCl₃·NH₃, das bei 400° unzersetzt siedet. Die Ammoniak-Aluminiumchlorid-Additionsverbindung haben wir in der in Figur 1 (S. 1570) gezeigten Apparatur zu Aluminiumnitrid umgesetzt.

Das in der Mitte glühbirnen-artig erweiterte Rohr aus starkwandigem Jenaer Geräteglas von 40 cm Länge trägt einen Glasaufsatz mit vier Ansätzen. Ein dünnwandiges Porzellanrohr reicht durch den mittleren Ansatz fast bis auf die Additionsverbindung am Boden des Gefäßes. Durch zwei Zuleitungen gehen geflochtene Silberdrähte bis zur Mitte des Rohres. Sie führen den Strom zu der in der birnenförmig erweiterten Rohrmitte hängenden Spirale aus Wolframdraht, mit der sie an den Enden verschmolzen sind. Durch das Porzellanrohr wird Stickstoff bis auf die Additionsverbindung geleitet, der durch das seitliche Rohr des Glasaufsatzes entweichen kann. Eine unten über das Glasrohr geschobene elektrische Heizspule erlaubt das Eindestillieren der Additionsverbindung bei 400° in den mittleren Teil des Rohres.

⁴⁾ Martius, A. 109, 80 [1859]; Fr. Meyer und Zappner, B. 54, 560 [1921].

An der über 1000° erhitzten Wolframspirale setzt sich der Dampf der Verbindung zu Aluminiumnitrid um, das sich bald an dem Draht als eine mehrere mm starke Kruste abscheidet. Eine oberhalb der Birne angebrachte zweite Außenheizung erlaubt, die abgeschiedene, noch unzersetzte Additionsverbindung niederschmelzen und erneuter Destillation zuzuführen, bis alles Ausgangsmaterial umgesetzt ist. In der Nebenzeichnung ist die Wolframspirale in ein Quarzröhrchen eingeschmolzen, wodurch Verunreinigung des AlN durch Wolfram verhindert wird.

Die so gewonnenen Nitride waren weißlich-gelb, recht hart und wiesen keinerlei Phosphoreszenz auf. Der Stickstoff-Gehalt betrug im Mittel 30.9%. Ein geringer Chlor-Rest konnte durch Nachglühen in Stickstoff entfernt werden.

Wir beluden nun den Stickstoff, in dem die Umsetzung der Additionsverbindung bewirkt wurde, mit Siliciumtetrachlorid durch einfaches Durchperlenlassen. Die dann entstandenen Aluminiumnitrid-Präparate hatten Silicium eingelagert, zeigten vorzügliche blaue Phosphoreszenz und unterschieden sich somit in keiner Weise von den aus dem reinen Handelsmetall nach Silicium-Zugabe erhaltenen Phosphoren!

Die aktivierende Wirkung des Siliciums im Aluminiumnitrid war damit in leicht reproduzierbarer Weise einwandfrei sichergestellt. Trotz zahlreicher Versuche konnte nur Silicium als aktivierend festgestellt werden.

Physikalische Untersuchungen.

Die vorläufige⁶⁾ Untersuchung der Lumineszenz-Eigenschaften des neuen Phosphors fand nach den bekannten Lenardschen Methoden statt und ergab, daß sehr kurzwellige Strahlen unterhalb von $300\text{ }\mu$ in mehreren Intervallen in der Erregungsverteilung zur Wirkung gelangen. Die Emissionen liegen in der Hauptsache in bemerkenswerter Intensität im blauen Gebiet, wobei offenbar in äußerst interessanter Analogie zum Borstickstoff-Kohlenstoff-Phosphor auch drei Banden auftreten. Die Abklingdauer der besten Präparate beträgt nach Erregung mit Eisenlicht etwa bis zum völligen Ausklingen mehrere Stunden. Das deutlich blaue Nachleuchten hält aber nur eine Minute an, es hinterbleibt eine weißlich fahle Phosphoreszenz.

⁶⁾ Gemeinsam mit Hrn. Prof. Dr. R. Tomaschek in Marburg soll an anderer Stelle über eine eingehende physikalische Untersuchung des neuen Phosphors berichtet werden.

Al die Q nescenz kehen Be Unmitt des Na decken Bande zerstört eine P gestellt, Diese b licht de durch e auch ei nitrid e Des Phosph Seil von me Blende für das Unters gewiese Untersu chemisc Arbeit zwingt hervorg wesentli fiden u Nitrid-F vierend, ordnung in die S Die über di stene r Kohler besonde noch m von V.

⁶⁾ z

⁷⁾ B

⁸⁾ z

⁹⁾ B

¹⁰⁾ B

f der Verbindung
um starke Kruste
alb der Birne an-
neizung erlaubt,
1 unersetzte Ad-
ederschnmelzen
ation zuzuführen,
ial ungesetzt ist.
ist die Wolfram-
zröhren einge-
erureinigung des
erhindert wird.

enen Nitride
recht hart und
phoreszenz auf.
alt betrug im
geringer Chlor-
Nachglühen in
werden.

un den Stick-
Umsetzung der
ung bewirkt
umtetrahydro-
s Durchperlen-
tstandenen Alu-
rate hatten Sili-
zeigten vorzüg-
horeszenz und
omit in keiner
is dem reinen
1 Silicium-Zu-
sphoren!
itrid war damit
rotz zahlreicher
werden.

enschaften des
Methoden statt
up in mehreren
Die Emissionen
blauen Gebiet,
orstickstoff-
e Abklings-
nicht etwa bis
e Nachleuchten
phoreszenz.

soll an anderer
osphors berichtet

Als beste Erregungsquelle erwiesen sich der Eisenbogen und dann die Quecksilberlampe. Durch Kathodenstrahlen wird tieflaue Lumineszenz bewirkt, Röntgen-Strahlen und schwache Radiumpräparate zeigen keinen Effekt.

Bei -180° wird die Hauptmenge des erregenden Lichtes aufgespeichert. Unmittelbar nach Wegnahme der flüssigen Luft findet ein starkes Anschwellen des Nachleuchtens statt; ein zweites Maximum, das erste zum Teil überdeckend, tritt offenbar bei Zimmer-Temperatur als stark blau leuchtende Bande auf. Über 100° wird der Phosphor rasch ausgeleuchtet. Druckzerstörung der Phosphore konnte nicht beobachtet werden. Dagegen wurde eine Phototropie an besonders hochgeglühtem Aluminiumnitrid festgestellt, das wegen seines geringen Silicium-Gehaltes kaum phosphoreszierte. Diese besonders weißen Präparate mit hohem N-Gehalt färben sich im Eisenlicht deutlich grün. Die im Dunkeln wieder zurückgehende Färbung kann durch erneute Belichtung wieder hergestellt werden. Hiermit dürfte sich auch eine Reihe von Literatur-Angaben über grün gefärbtes Aluminiumnitrid erklären⁶⁾.

Der kurzwelligen Erregungsverteilung wegen werden die AlN-Si-Phosphore am besten in Röhren aus Bergkrystall eingeschmolzen verwahrt.

Krystallstruktur und Phosphoreszenz.

Seitdem zuerst Tiede und Schleede⁷⁾ die Phosphoreszenz-Eigenschaften von metall-aktiviertem Zinksulfid bewußt an den beiden Krystallformen Blende und Wurtzit studiert haben, und seitdem besonders Schleede⁸⁾ für das sogenannte Phosphoreszenz-Zentrum auf Grund röntgen-optischer Untersuchungen an Phosphoren ganz allgemein krystalline Struktur nachgewiesen hat, besteht begründete Hoffnung, phosphoreszenz-chemische Untersuchungen bei streng definierten Arbeitsweisen krystall- und atom-chemischen Fragen nutzbar machen zu können. Der durch vorliegende Arbeit geführte Nachweis, daß nur Silicium im AlN aktivierend wirkt, zwingt ja die Analogie zum BN-C-Phosphor auf, wie schon einleitend hervorgehoben wurde. Beide Phosphore unterscheiden sich in zwei Punkten wesentlich von den andern anorganischen Phosphoren, besonders den Sulfiden und Oxyden der zweiten Gruppe des Periodischen Systems. In beiden Nitrid-Phosphoren wirkt nur je *eine* nicht-metallisches Element aktivierend, und dann sind diese aktivierenden Stoffe in ganz anderen Größenordnungen den Grundsubstanzen einzulagern, als etwa die Schwermetalle in die Sulfid-Phosphore.

Diese analogen Bedingungen rechtfertigen allein schon den Versuch, über die äußerlichen Ähnlichkeiten hinweg, den inneren Aufbau beider Systeme miteinander zu vergleichen. Die korrespondierende Stellung Bor: Kohlenstoff, wie Aluminium:Silicium im Zusammenhang mit den besonders von Grimm⁹⁾ dargelegten atom-chemischen Überlegungen und noch mehr mit den weitgehend experimentell gestützten bekannten Arbeiten von V. M. Goldschmidt¹⁰⁾ regen zu näheren Betrachtungen an. Die Aus-

⁶⁾ z. B. H. Ott, Ztschr. Physik **22**, 202 [1924].

⁷⁾ B. **53**, 1721 [1920].

⁸⁾ Naturwiss. **14**, 590 [1926].

⁹⁾ z. B. H. G. Grimm und A. Sommerfeld, Ztschr. Physik **36**, 36 [1926].

¹⁰⁾ B. **60**, 1263 [1927].

wertung der von Tiede und Henriette Tomaschek¹¹⁾ veröffentlichten Struktur-Aufnahmen von Borstickstoff im Verein mit eignen Röntgen-Aufnahmen von Goldschmidt und Hassel¹²⁾ haben für den Borstickstoff Graphit-Struktur ergeben. Für Aluminiumnitrid ist durch eingehende Arbeiten von Ott¹³⁾ Diamant-Typus ermittelt worden, und für Silicium wird nach allen röntgen-optischen Untersuchungen ebenfalls diamant-artige Struktur gefunden. Aus präparativen Überlegungen scheint uns äußerst gerechtfertigt, im leuchtenden Borstickstoff den eingelagerten Kohlenstoff als Graphit anzunehmen, und Goldschmidt¹⁴⁾ hat bereits in diesem Zusammenhang auf die Bedeutung der Strukturfragen für die Phosphoreszenz-Effekte hingewiesen. Hierzu kommt nun zwanglos und experimentell wohl begründet die Tatsache, daß nur das diamant-artig kristallisierende Silicium dem im Diamant-Typus auftretenden Aluminiumnitrid als Phosphoreszenz-Erreger eingelagert werden kann. Fraglich erscheint, ob die hier für die Nitrid-Phosphore entwickelten Vorstellungen auch für die Sulfid-Phosphore der zweiten Gruppe im einzelnen geltend gemacht werden können. Es steht zwar — wie oben bereits erwähnt — fest, daß auch hier kristalline Beschaffenheit notwendige Bedingung ist. Doch sind bisher alle Überlegungen und Experimente fruchtlos geblieben, aus dem Strukturtyp des Grundmaterials im Vergleich zu den Strukturen der wirksamen Schwermetallsulfide gesetzmäßige Beziehungen abzuleiten.

Hervorzuheben ist auch, daß es z. B. bisher für Calciumwolframat, das besonders durch Röntgen-Strahlen zur Lumineszenz erregt wird, nicht gelungen ist, überhaupt einen Erreger zu finden, es sei denn, daß etwa das neu aufgefunden Element Rhenium¹⁵⁾ wegen seiner molybdän-ähnlichen Eigenschaften dafür in Frage kommen sollte, denn die präparative Befreiung des Calciumwolframates von Molybdän bereitet besondere Schwierigkeiten für phosphoreszenz-chemische Anforderungen.

Für die Sulfid-Phosphore dürften die geistreichen Vorstellungen von A. Smekal¹⁶⁾, daß die wirkenden Metalle an den sog. Fehl- oder Lockstellen des Real-Krystalles eingelagert zu denken sind, beachtenswert sein. Enge verwandtschaftliche Beziehungen der gegenseitigen Strukturen sind dabei nicht erforderlich, auch erklären die Smekalschen Vorstellungen gut die engen Grenzen, in denen die Metalle ihrer Menge nach nur wirksam sind.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß wir zurzeit Versuche im Gange haben, durch Nützbarmachung von Diffusions- und Platzwechsel-Reaktionen an geeigneten Sulfid-Phosphoren die den aktivierenden Metall-Einwanderungen zugrunde liegenden Atomvorgänge gewissermaßen der direkten Beobachtung zugänglich zu machen, wobei wir glauben, auch zur Klärung der ganz kürzlich von A. Smekal¹⁷⁾ aufgeworfenen Fragen der Temperaturlage des wahren Platzwechsels beitragen zu können.

Im Bn-C- und AlN-Si-Phosphor liegt offenbar eine schon in dem nicht-metallischen Charakter der aktivierenden Stoffe begründete, anders

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 111 [1925].

¹²⁾ Norsk. Geolog. Tidsskrift **9**, 266—270 [1926].

¹³⁾ l. c. ¹⁴⁾ vergl. Fußnote 12.

¹⁵⁾ E. Tiede und A. Schleele haben bereits 1923 (Ztschr. Elektrochem. **29**, 305) darauf hingewiesen, daß ihnen vielleicht seltene Elemente als Erreger der Lumineszenz von Calciumwolframat bisher entgangen sein könnten.

¹⁶⁾ Ztschr. techn. Physik **7**, 540 [1926]; Physikal. Ztschr. **27**, 837 [1926].

¹⁷⁾ Naturwiss. **16**, 263 [1926].

¹⁾ H. Re

²⁾ H. Ga

³⁾ H. Re

die Chlori
Ergebnis ke
enthält das
vollkommen
viel früher
unterzogen
seine früher
wahren, da
daß ihre Ar
darstellt.

mittelbar er
führungen v
daß „der U
verschiedene
bindungen
gelaute: W
zugrunde?
nur indirekt
durch quan
ein einwan
bereits 1926
Darstellungs
Rückschritt
langem beka
nierten Wert
der blauen I
diesen Irrtu

eröffneten
en Röntgen-
für den Bor-
umitrid ist
niftelt worden,
chungen eben-
Überlegungen
ickstoff den
ldschmidt¹⁾
Strukturfragen
nun zwanglos
as diamant-
s auftretenden
werden kann.
e entwickelten
1 Gruppe im
ie oben bereits
otwendige Be-
ntende fruchtlos
gleich zu den
e Beziehungen

t, das besonders
u ist, überhaupt
ent Ruthenium²⁾
lte, denn die prä-
ndere Schwierig-

stellungen von
- oder Locker-
itenswert sein.
strukturen sind
stellungen gut
wirksam sind.
im Gange haben,
n an geeigneten
runde liegenden
t machen, wobei
worfenen Fragen

schon in dem
indete, anders

rochem. 29, 305)
der Lumineszenz

926].

¹⁾ H. Remy und A. Lührs, B. 61, 917 [1928].

²⁾ H. Gall und G. Lehmann, B. 59, 2856 [1926],

³⁾ H. Remy und Th. Wagner, B. 61, 151 [1928].

geartete Klasse von Phosphoren vor, in denen die Ähnlichkeit des Krystallbaues von großer Bedeutung ist. Vielleicht unterscheiden sich die beiden Klassen der Phosphore derart, daß in den Sulfid-Phosphoren die nur in geringster Menge wirkenden Metalle in die Smekalschen Lockerstellen einwandern, in den vorliegenden Nitrid-Phosphoren dagegen die in großer Konzentration noch wirksamen Elemente Graphit und Silicium — der Ähnlichkeit der Gitter-Konstanten entsprechend — Bor resp. Aluminium ersetzen können.

235. H. Gall und G. Lehmann: Bemerkungen zu der Arbeit von H. Remy und A. Lührs: Über die Chloride des Ruthens.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 19. Juni 1928.)

Vor kurzer Zeit haben H. Remy und A. Lührs¹⁾ eine Arbeit über die Chloride des Rutheniums veröffentlicht, in der sie zu dem folgenden Ergebnis kommen: „Die bei vollständiger Reduktion gebildete blaue Lösung enthält das Ruthen im zweiwertigen Zustand“. Remy stimmt damit jetzt vollkommen dem zu, was Gall und Lehmann²⁾ von Anfang an bereits viel früher behauptet haben. Es ist dankenswert, daß Remy sich der Mühe unterzogen hat, nochmals mit einem brauchbaren Ausgangsmaterial seine früheren Versuche zu wiederholen. Wir müssen uns aber dagegen verwahren, daß Remy und Lührs in keiner Form darauf hingewiesen haben, daß ihre Arbeit nur eine Bestätigung der Arbeiten von Gall und Lehmann darstellt.

Da Hr. Remy³⁾ auf die letzte Arbeit von Gall und Lehmann unmittelbar erwidert hat, möchten wir ebenfalls zum letztenmal auf die Ausführungen von Remy eingehen. In seiner Erwiderung betont H. Remy, daß „der Unterschied zwischen den erhaltenen Versuchs-Ergebnissen in der verschiedenen Natur der der Untersuchung unterzogenen Ruthenium-Verbindungen begründet sei“. Die zu beantwortende Frage hat jedoch stets gelautet: Welche Wertigkeit des Rutheniums liegt der „blauen Lösung“ zugrunde? Die Frage nach der Wertigkeit des Ausgangsmaterials war damit nur indirekt verknüpft, da bei der Bestimmung der Wertigkeit einer Substanz durch quantitative Messung eines Reagens-Verbrauchs selbstverständlich ein einwandfreies Ausgangsmaterial Voraussetzung ist. Nachdem wir bereits 1926 darauf hingewiesen hatten, daß wir Bedenken gegen Remys Darstellungsmethode von Ruthenium(III)-chlorid haben, so hätte es einen Rückschritt bedeutet, wieder mit Material zu arbeiten, von dem schon seit langem bekannt ist, daß es in keiner Weise den Anforderungen einer definierten Wertigkeitsstufe entspricht. Da Remy in seinen früheren Arbeiten der blauen Lösung die Einwertigkeit zugeschrieben hat, glaubt nun Remy diesen Irrtum „auf der Grundlage von Untersuchungen früherer Forscher