

Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von P. KRAIS-Tübingen.

(Eingeg. d. 24.2. 1909.)

In den Monaten Januar und Februar ist folgendes Neue eingelaufen:

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Columbiagrün G, B und 3 B. Drei neue direkte Baumwollfarbstoffe, die sich von den älteren Columbiagrünmarken durch lebhaftere Nuance unterscheiden, in den übrigen Eigenschaften aber mit diesen übereinstimmen.

Chromoxalgrün B, ein chromierbarer Wollfarbstoff von hervorragender Licht-, Wetter- und Walkechtheit, für alle Zweige der Wollechtfärberei geeignet.

Chromechtbraun V und B, ebenfalls chromierbare Wollfarbstoffe für die Wollechtfärberei. Die Färbungen werden mit 1,5% Chromkalium nachbehandelt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik.

Oxaminblau RX NS, ein billiges, neues Direktblau von ziemlich guter Echtheit, auch für Apparat- und Schaumfärberei geeignet, auch für Halbwolle verwendbar.

Naphtholrot 3 G, ein sauerfärbender Wollfarbstoff, der den älteren Wollscharlach 2 RW und Echtponceau 2 GN ähnlich ist und in der Nuance erheblich gelber ist als das ältere Naphtholrot G.

Palatinchromgrün G. Ein leichtlöslicher Chromierfarbstoff von ziemlich lebhafter grüner Nuance, hauptsächlich zum Färben von lossem Fasergut geeignet.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.

Katigentiefschwarz BW, WIR und FF, drei neue Marken von sehr guter Echtheit, deren große Ausgiebigkeit hervorgehoben wird. Die FF-Marke kommt in der Nuance dem Oxydations-schwarz am nächsten.

Algolrot 5 G und Algolscharlach G sind zwei neue Marken der Algolklassen, von denen die erstere Rosa- bis Lachstöne liefert, während die zweite ein prachtvoll klares Scharlach darstellt, das hervorragende Licht- und Chlorechtheit besitzt, während es in sonstigen Echtheitseigenschaften dem Algolrot etwas nachsteht. Es ist auch für Seide und Kunstseide geeignet, auf denen es wasserechte Färbungen gibt.

Diamantrot G, ein Chromierungsrot für Wolle, wesentlich walkechter als Tuchrot.

Alizarin Marineblau W in Teig ist wie die älteren Marken R und G für Wolldruck bestimmt. Es besitzt gute Licht- und Waschechtheit und drückt gut durch.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

Indigo M LB/4 B Teig, 20%ig, ein Indigoderivat, das sehr lebhafte, klarblaue Töne liefert, sehr echte Färbungen gibt, und für Baumwolle, Wolle und Seide geeignet ist.

Alizarindirektblau B, Alizarindirektgrün G sind zwei neue Alizarinfarb-

stoffe, die schon in saurer Wollfärbung sehr echte, klare Töne geben, und unter Beibehaltung des Farbtöns auf Beize gefärbt oder nachgebeizt noch erhöhte Echtheit besitzen. Derselben Kategorie gehören die noch klareren Alizarindirektblau E B, E 3 B O, E 3 B und Alizarindirekt-violett R an, die aber durch Chrombeize stark verändert werden.

Saisonfarben Winter 1908/09. Eine Musterkarte, in der die mit 7 Farben hergestellten Modetöne in je 4 Schatten sehr hübsch in Prismenform angeordnet sind. Es sind im ganzen 160 Färbungen.

Lichtechte Modefarben auf Konfektionsstoffen. 12 dunkle Färbungen auf moderne Konfektionsstoffe gefärbt.

Moderne lichtechte Farben auf Haarhüten, 5 Färbungen, und ebenso auf Wollhüten, 10 Färbungen.

Farbwerk Mühlheim.

Anthrachromgrün B, G und GG, **Anthrachromrot A**, **Anthrachrom-violett R** und **Anthrachrombraun WA**, **WGG** und **WS** sind neue Nachchromierungsfarben für die Wollechtfärberei.

J. R. Geigy.

Polyphenylechtgrau BG und RG, zwei neue lichtechte, direkte Baumwollfarben.

Eriochromgelb G, 3G, 6G, S, **Eriochromrot AW**, **Eriochrombordeaux C**, **Eriochromazurol B**, **Eriochrombraun DE** und **Eriochromtiefbraun V** sind neue Chromierungsfarbstoffe für Wollechtfärberei. Das Azurol verdient seiner hervorragend klaren und schönen Nuance wegen ganz besondere Beachtung.

Färbungen auf Stroh- und Spanngeflecht. 60 Färbungen, teils mit direkten Baumwollfarbstoffen, teils mit basischen usw. Farben hergestellt.

Read, Holliday & Sons, Ltd.

Brillantwakgrün S, ein saurer egalierender Wollfarbstoff von guter Walkechtheit, der Wollseite gleichmäßig anfärbt, während er Baumwolleffekte weiß lässt.

Die Bestimmung des Thoriums im Monazitsand.

Einige Bemerkungen zu der Arbeit von Vincenzo Borelli.

Von OTTO HAUSER u. F. WIRTH.

(Eingeg. 20.1. 1909.)

Vor kurzem erschien in dieser Zeitschrift ein Referat¹⁾ über eine Arbeit von V. Borelli²⁾, welche die Bestimmung des Thoriums im Monazitsand zum Gegenstand gehabt hatte. Die Angaben des Referats mußten den Analytiker aufs höchste

¹⁾ Diese Z. 21, 2275 (1908).

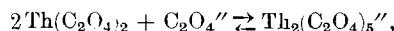
²⁾ Annuario Soc. chim. Mil. 1908, 112.

überraschen, denn mit dem beschriebenen Verfahren würde man Thorium sicher niemals auch nur auffinden können. Wir haben uns deshalb die Originalabhandlung verschafft; es zeigte sich zunächst, daß der Inhalt des Referats nur einen einzelnen kleinen Teil einer sehr ausgedehnten und im ganzen recht dankenswerten Experimentaluntersuchung über die analytische Behandlung des Monazitsandes überhaupt betrifft, sowie auch, daß die auffallendsten Härten der in dem Referat wiedergegebenen Vorschrift durch die knappe Fassung desselben bedingt werden. Übrigens stimmt diese Vorschrift in fast allen wesentlichen Punkten mit der bekannten abgekürzten Methode von Benz überein, worauf weder im Original, noch im Referat genügend hingewiesen ist. Einige spezielle Punkte derselben dürfen jedoch nicht unerörtert bleiben.

Die Arbeit von Borelli behandelt in Abschnitt 1 und 2 den Aufschluß des Monazitsandes und die Auflösung der aufgeschlossenen Masse, in 3 die Ausfällung der Oxalate, in 4 die Umwandlung der Oxalate in die Nitrate, in 5 die Trennung des Thoriums von den übrigen seltenen Erden und in 6 als Zusammenfassung den Analysengang eines Monazitsandes.

Wir greifen zunächst die beiden letzten Abschnitte heraus. Hier ist es speziell die Rolle des Ammoniumoxalats, die von Borelli (und vor ihm auch von Graeser³) und von Benz⁴) sehr mißverständlich aufgefaßt worden ist. Zur Erklärung ziehen wir einige Resultate aus einer seit längerer Zeit von uns angestellten Versuchsreihe über echte und falsche Gleichgewichte in Thoriumoxalat-Ammoniumoxalat-Säurelösungen heran, die demnächst an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt werden wird.

Es ist seit langem bekannt⁵), daß Thoriumoxalat in Ammoniumoxalat löslich ist, sowie daß es durch Säuren aus dieser Lösung wieder ausgefällt wird⁶). Aus unsern Versuchen ergibt sich, daß die Auflösung auf der Bildung eines komplexen Ions $\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$ beruht, nach dem Schema:



eine Auffassung, die übrigens schon früher von Brauner⁷) vertreten worden ist. Dieses komplexe Thoriumoxalation dissoziiert ziemlich leicht in seine Bestandteile und ist deshalb nur bei ziemlich hohen Konzentrationen des einen Dissoziationsprodukts, des Oxalations, beständig⁸); wird nun zu einer dieses Ion enthaltenden Lösung Wasserstoffion gebracht, so wird infolge der geringen elektro-

³) Z. anal. Chem. **36**, 216, und **37**, 25. Chem.-Ztg. **20**, 613.

⁴) Diese Z. **15**, 297 (1902).

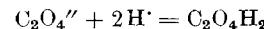
⁵) Chydenius J. 1863, 197. Bunsen Pogg. Ann. **155**, 380.

⁶) Bunsen I. c.

⁷) Brauner, Chem. Zentralbl. 1899, I, 822.

⁸) Die komplexe Natur der Verbindung verrät sich u. a. auch dadurch, daß aus solchen Lösungen das Thor mit Ammoniak nicht, bzw. nicht vollständig gefällt werden kann. Nur durch Kochen mit Kalilauge oder besser mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd bewirkt man quantitative Fällung. Diese Bemerkung ist für die Prüfung der Filtrate von Thorextraktionen mittels Ammoniumoxalat wichtig.

lytischen Dissoziation der Oxalsäure die Konzentration des Oxalations nach der Gleichung:



sehr bedeutend vermindert, und das sehr schwer lösliche Thoriumoxalat muß ausfallen. Aus diesen durch unsere Versuche vollkommen bestätigten Beobachtungen geht nun ohne weiteres hervor, daß die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säure und Ammoniumoxalat gelöste Menge von Thoriumoxalat eine Funktion sowohl der Ammoniumoxalatkonzentration wie der Konzentration des Wasserstoffions sein muß.

Bei hoher Ammoniumoxalatkonzentration muß die Acidität der Lösung gleichfalls sehr beträchtlich gemacht werden, wenn eine annähernd quantitative Ausfällung des Thoriumoxalats verbürgt werden soll, dabei darf aber andererseits nicht übersehen werden, daß auch die Säure bei höherer Konzentration merklich lösend auf dieses Salz wirkt⁹). Beide Einflüsse werden ihrer Größenordnung nach durch nachstehende unserem Material entnommene Einzelversuche gut illustriert:

Tabelle 1.

Löslichkeit von Thoroxalat in Ammoniumoxalatlösungen bei 25°.

| Normalität der Ammonium- | In 100 g Lösung sind enthalten: |
|--------------------------|---------------------------------|
| 1/100 | 0,004 g ThO_2 |
| 1/10 | 0,22 „ „ |
| 1/2 | 1,76 „ „ |
| festes Ammoniumoxalat | 14,83 „ „ |
| „ „ „ | 14,66 „ „ |

Tabelle 2.

Löslichkeit von Thoroxalat in H_2SO_4 bei Gegenwart von festem Ammoniumoxalat (25°).

| Normalität der Schwefelsäure; | In 100 g Lösung sind enthalten: |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1/10 | 9,85 g ThO_2 |
| 1/1 | 5,635 „ „ |

Tabelle 3.

Löslichkeit von Thoroxalat in Schwefelsäure (25°).

| Normalität der Säure: | In 100 g Lösung sind enthalten: |
|----------------------------------|---------------------------------|
| n. H_2SO_4 | 0,026 g ThO_2 |
| n. H_2SO_4 | 0,03 „ „ |
| ca. 5-n. H_2SO_4 | 0,2 „ „ |

Nach der Trennungsvorschrift von Borelli soll man nun die ca. 300 ccm betragende Lösung der Monaziterden vorsichtig mit Ammoniak größtenteils neutralisieren (trattata cautamente con tanta ammoniaca da neutralizzare la maggior parte dell'acido libero) und alsdann kochen d. h. es mit festem Ammoniumoxalat behandeln, solange noch ein Niederschlag entsteht, und dann weiterhin noch ca. 5 g dieses Reagenz zusetzen. Ähnlich lautet auch die Vorschrift bei Benz. Wie die von uns mitgeteilten Löslichkeitszahlen lehren, kann man bei einer solchen Verfahrensweise die schwersten Irrtümer begehen; denn je nach der ungesättigt gebliebenen Säure und der Menge des zugesetzten

⁹) Diese Tatsache ist in den analytischen Trennungsvorschriften für Thorerde nicht genügend berücksichtigt.

Oxalats wird ein mehr oder minder großer Teil des vorhandenen Thoriums oder unter Umständen sogar alles wieder in Lösung gehen. Nachstehende zwei nach der Vorschrift von Borelli ausgeführten Versuche geben ein Bild von den schweren Fehlern, welche diese Methode verursachen kann.

1. 0,217 g Thornitrat wurden in wenig Wasser gelöst, Salzsäure hinzugegeben und in der Siedehitze der größte Teil der freien Säure mit verd. Ammoniak neutralisiert. Wir gaben nun zu der 300 ccm betragenden Lösung, welche deutlich sauer reagierte, ungefähr 1 g krystallisiertes Ammoniumoxalat, worauf sich ein Niederschlag bildete. Als man aber 5 g festes Ammoniumoxalat hinzufügte, wie es Borelli vorschreibt, resultierte beim Umschütteln eine klare Lösung, wie es ja auch nach unseren Versuchen zu erwarten war; das gesamte Thor war also in Lösung gegangen!

2. 0,418 g Thornitrat und eine entsprechende Menge Didymnitrat, welche 1,008 g Oxyde enthielt, wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Zur kochenden Lösung gab man festes Ammoniumoxalat, bis ein bleibender Niederschlag entstand. Dann wurden noch ca. 5 g festes kryst. Ammoniumoxalat zugegeben, die Lösung umgerührt und über Nacht stehen gelassen. Nun sollten nach Borelli sämtliches Thor und die Erden ausgefällt sein. In der Lösung fanden sich jedoch $0,0295 \text{ g ThO}_2 = 15,11\%$.)

Es wäre also vorteilhafter, den Ammoniumoxalatzusatz von vornherein so groß zu machen, daß alles Thor in Lösung geht und nur die dreiwertigen Erden ausfallen, aus dem Filtrat würde man dann beim Ansäubern die Thorerde erhalten. Eine solche Trennung ist jedoch nicht sehr scharf¹¹⁾, und da Borelli die Scheidung des Thors von den dreiwertigen Erden gar nicht mit Ammoniumoxalat ausführen will, sondern mit Wasserstoffsuperoxyd, ist auch gar nicht einzusehen, warum er mit Ammoniumoxalat und nicht mit freier Oxalsäure fällt. Dann fallen alle obigen Schwierigkeiten weg. Nur muß man entgegen der Ansicht Borellis in der Kälte fällen, da sonst durch einen bisher noch ungeklärten Vorgang merkliche Mengen von Phosphaten mit fallen, die bei den nachfolgenden Trennungsoperationen außerordentlich lästig sind.

10) Bei einem zweiten Versuche fanden wir 14,5% ThO_2 in der Lösung. Die Anwesenheit von Phosphorsäure in der Lösung verschiebt das Gleichgewicht Thoroxalat-Ammoniumoxalat in geringem Umfang nach der Seite des unlöslichen Teiles hin. Durch einen genügenden Überschuß an Ammoniumoxalat kann aber auch in Gegenwart dieser Säure das Thor in Lösung gehalten werden.

11) Hintz und Weber, Z. anal. Chem. 36, 27. Die von diesen Autoren übernommene Ansicht von Bunsen (l. c.), daß Lösungen von Thoroxalat in gesättigtem Ammoniumoxalat sich beim Verdünnen nicht trüben, ist in ihrer Allgemeinheit nicht richtig. Nur an Thoroxalat s c h w a c h gesättigte Lösungen lassen sich verdünnen, ohne abzusetzen, wie sich aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve klar ergibt. Hintz und Weber halten die Methode selbst nur für approximativ; nach unseren Erfahrungen gibt sie im Durchschnitt nach beiden Richtungen hin (Thor und Erden!) bis zu 4% Fehler.

Auch die Trennung des Thoriums von den Cerit-erden mittels Wasserstoffsuperoxyd, die Borelli von Benz übernommen hat, kann nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht mehr als befriedigend angesehen werden. Es ist schon Benz selbst aufgefallen, daß der Niederschlag häufig Cer mitreißt, weshalb er ihn wieder aufzulösen und erneut mit diesem Reagens zu fällen empfiehlt. Nach unseren Erfahrungen werden aber durch Wasserstoffsuperoxyd auch andere dreiwertige Erden teilweise gefällt, wie nachstehende Versuche beweisen.

1. 4,7 g techn. Didymnitrat, thorfrei, enthaltend 3,52 g Oxyd, wurden in 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung nahezu neutralisiert. Dann gab man 50 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte hinzu. Die Lösung trübe sich sofort, und nach und nach fiel ein weißes Superoxydhydrat aus. Nach 2 Stunden wurde filtriert und der Niederschlag, der aus Cer, Lanthan und Didym bestand, verglüht.

Es ergab sich, daß 2,42% Oxyd ausgefällt wurden.

2. 2,084 g Ceronitrat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm reinem 3%igem H_2O_2 versetzt. Die Lösung trübe sich sofort. Nach 2 Stunden hatte sich ein weißes¹²⁾ Superoxydhydrat ausgeschieden, das sich auf dem Filter durch den Luftsauerstoff gelb färbte.

Nach dem Verglühen fand man, daß 0,012 g $\text{CeO}_2 = 1,53\%$ ausgefällt wurden.

In Übereinstimmung mit diesen Versuchen zeigte es sich, daß Thordioxyd auch durch zweimalige Ausfällung nicht vollkommen von Cer und Lanthan befreit werden kann. Borelli hat sich in dieser Hinsicht vollkommen auf das eine Kriterium der rein weißen Farbe für die Thorerde verlassen, die indessen gar nichts beweist, wie er schon hätte daran erkennen können, daß die Glühtrümpele mit einem Gehalt an 1% Cer, sowie übrigens auch solche mit viel höheren Gehalten, noch rein weiß gefärbt sind.

Nach unseren vielfachen Erfahrungen kann das Thor mit völliger Sicherheit von den dreiwertigen Erden nur durch Kochen seiner Lösungen mit Thiosulfat befreit werden¹³⁾. Nach zweimaliger Ausfällung mittels dieses Reagens ist der Niederschlag völlig rein.

Die Angaben Borellis über den Aufschluß der Sande können im allgemeinen bestätigt werden. Insbesondere ist ihm darin beizupflichten, daß die Benz'sche Methode des Aufschlusses mit Pyrosulfat und Fluornatrium keinen Vorzug, sondern nur Nachteile besitzt.

Ausführliche Versuche hat Borelli über die Wiederauflösung der Oxalate und über die Zerstörung der Oxalate in der Lösung angestellt. Bekanntlich werden die Oxalate der seltenen Erden nur sehr schwierig von verd. Salpetersäure in Lösung gebracht und auch nach mehrmaligem Abrauchen mit Salpetersäure sind noch wesentliche Mengen von

12) Je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration der Lösung und des Wasserstoffsuperoxyds) fällt das Cer weiß- bis gelbgefärbt aus.

13) Hintz und Weber, Z. anal. Chem. 36, 683.

Oxalat in dem Reaktionsrückstand enthalten¹⁴⁾, die bei den weiteren Operationen sehr lästig fallen. Borelli schlägt deshalb vor, die Oxalsäure entweder durch elektrolytische Oxydation an einer platinierteren Platin-Elektrode oder durch Eindampfen mit Salpetersäure und Perhydrol-Merck, oder endlich mittels Kaliumpermanganat zu zerstören. Die erste Methode verbietet sich für Analysen von selbst; die Oxydation mit Salpetersäure und Perhydrol ist unbequem und auch zu teuer. Gegen die Oxydation mittels Permanganat erhebt sich das Bedenken, daß das Manganoion die Erden in ihren Reaktionen hartnäckig begleitet; man wird also nicht gern größere Mengen von Mangan in ihre Lösungen bringen. Nun haben wir aber schon vor längerer Zeit gefunden, daß Manganoion bei der Oxydation von Oxalsäure durch Salpetersäure als ein ausgezeichneter Sauerstoffüberträger wirkt. Gibt man zu Oxalsäurelösung etwa die gleiche Menge Salpetersäure, spez. Gew. 1,4, so bemerkt man beim Kochen nur eine sehr langsame Einwirkung; die Zugabe von einigen Tropfen $1/10$ -n. Permanganatlösung bewirkt dann sofort lebhafte Gasentwicklung und die Oxalsäure ist in wenigen Minuten restlos oxydiert. Man hat also nicht nötig, wie Borelli bis zur bleibenden Rotfärbung Permanganat zuzusetzen, es genügen wenige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung.

Zur Analyse eines Monazitsandes verwenden wir ca. 15—20 g, falls es auf eine exakte Bestimmung nur des Thoriumgehalts ankommt; ca. 2 g, wie Borelli vorschreibt, sind in diesem Falle natürlich viel zu wenig. Die Probe wird ziemlich fein gepulvert¹⁵⁾.) Aufgeschlossen wird durch mehrstündige Behandlung mit kochender konz. Schwefelsäure; nach Beendigung des Aufschlusses raucht man am besten den größten Teil der überschüssigen Schwefelsäure ab und nimmt die erkaltete Masse mit ca. 1000 ccm 4—5%iger Salzsäure auf. Die filtrierte, ev. von Blei befreite Lösung fällt man in der Kälte mit einem Überschuß von Oxalsäure, röhrt kurze Zeit um, läßt dann vollkommen absitzen und filtriert. Die wie oben beschrieben (oder durch Glühen und Wiederaufnehmen mit Salzsäure usw.) wieder in Lösung gebrachten Oxalate werden dann nach den Vorschriften von Hintz und Weber¹⁶⁾ mit Thiosulfat weiter behandelt und diese Trennung noch einmal wiederholt. (A. 23.)

Anorg. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule Charlottenburg.

Zur Kenntnis des Rutheniums.

Von A. GUTBIER.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

(Eingegangen 1.2. 1909.)

Gelegentlich der Vorarbeiten für eine Neubestimmung des Atomgewichts von Ruthenium habe ich versucht, das Verfahren zur Darstellung

¹⁴⁾ Vgl. z. B. Abegg, Handbuch **3**, 1, 148 u. 155. Brauner, J. chem. soc. **13**, 951.

¹⁵⁾ Vgl. auch Böhm, Fabr. d. Glühkörper. W. Knapp, H. a. S. 1909, S. 20.

¹⁶⁾ l. c.

von Rutheniumtetroxyd, aus dem, wie ich kürzlich zeigte¹⁾, die Ruthenihalogenide und die Halogenoruthenate und -ruthenate²⁾ am leichtesten rein gewonnen werden können, so auszustalten, daß es in möglichst kurzer Zeit und unter größtmöglicher Vermeidung von Substanzverlusten zum Ziele führt. Da die Reindarstellung der Platinmetalle und ihrer Verbindungen bekanntlich zu den schwierigsten Aufgaben der präparativen anorganischen Chemie gehört, dürfte jede Mitteilung von einer Verbesserung oder Vereinfachung der Methoden für die dieses Gebiet bearbeitenden Chemiker von Interesse sein.

Claus, der Entdecker des Rutheniums, hat zum ersten Male das Rutheniumtetroxyd bei der Einwirkung von Chlor auf Kaliumruthenat erhalten. Die eingehenden Versuche, die zu Zwecken dieser Arbeit angestellt worden sind, und bei denen mich die Herren H. Wicker und F. Falco in ausgezeichneter Weise unterstützt haben, lehrten, daß dieses älteste Verfahren für Arbeiten im wissenschaftlichen Laboratorium vor allen übrigen den Vorzug verdient. Es ist daher versucht worden, diese Methode in der gewünschten Weise auszustalten.

Die von Claus³⁾ gegebene Vorschrift lautet kurz folgendermaßen: „Man schmilzt 3 Teile Ruthenium mit 24 Teilen Kaliumhydroxyd und 8 Teilen Kaliumnitrat in einem Silbertiegel bei schwacher Glühhitze zusammen, gießt die Schmelze aus, löst sie in 48 Teilen Wasser und führt die noch trübe Lösung in eine tubulierte Retorte über, so daß letztere nur zur Hälfte angefüllt wird. Man schiebt den Retortenhals ziemlich weit in ein langes, stark abgekühltes Glasrohr ein, das mit einem geräumigen, etwas Kalilauge enthaltenden Glasballon verbunden ist und leitet durch den Tubus der Retorte einen schnellen Chlorstrom in die Flüssigkeit ein. Hierbei erwärmt sich der Retorteninhalt derartig, daß das gebildete Tetroxyd überdestilliert; es setzt sich an den Wandungen der kalten Röhre in Krystallen ab. Die Operation neigt ihrem Ende zu, wenn in dem Glasballon goldgelb gefärbte Dämpfe, ein Gemisch von Chlor und Rutheniumtetroxyd, auftreten“⁴⁾.

Zu meinen Untersuchungen diente chemisch reines, pulverförmiges Ruthenium, das ich der Liberalität von Herrn W. C. Heraeus in Hanau verdanke. Zu den allerersten, orientierenden Versuchen wurde ein Präparat von geschmolzenem Ruthenium verwendet, das von der Firma G. Siebert in Hanau bezogen worden war.

Das Material wurde zunächst einer sehr exakten qualitativen Analyse unterworfen, in deren Verlaufe auch nach verschiedenen neueren Angaben, u. a. auch nach dem von F. Mylius und R. Dietz⁵⁾

¹⁾ Z. anorg. Chem. **45**, 166 u. 243 (1905); Berl. Berichte **40**, 690 (1907).

²⁾ Betr. die Nomenklatur vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. (Die Wissenschaft, Heft 8.) Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1905, S. 13.

³⁾ Bill. Acad. Petersburg [2] **1**, 97 (1859).

⁴⁾ Auf weitere Einzelheiten der Claus'schen Vorschrift werde ich an geeigneten Stellen dieser Mitteilung eingehen.

⁵⁾ Berl. Berichte **31**, 3191 (1899).